MIKROCHEMIE

VEREINIGT MIT

MIKROCHIMICA ACTA

UNTER MITWIRKUNG VON

E. ABDERHALDEN-Zürich • E. ABRAHAMCZIK-Ludwigshafen/Rhein • H. K. ALBER-Philadelphia • V. A. ALUISE-Delaware • W. G. BATT-Newark, Del. • O. BAUDISCH-La Jolla G. BECK-Bern • R. BELCHER-Birmingham • G. BERTRAND-Paris • J. H. DE BOER-Delft M. BOETIUS-Dresden • E. R. CALEY-Columbus • M. CEFOLA-New York • G. CHARLOT-Paris • N. D. CHERONIS-Chicago • CH. CIMERMAN-Haifa • L. C. CRAIG-New York W. R. CROWELL-Los Angeles • G. DENIGES-Bordeaux • H. J. DEUTICKE-Göttingen C. DUVAL-Paris • A. ELEK-Los Angeles • H. v. EULER-Stockholm • J. F. FLAGG-Schenectady H. A. FREDIANI-Rahway • M. F. FURTER-Nutley • W. GEILMANN-Hannover A. O. GETTLER-New York • J. GILLIS-Gent • E. GLEDITSCH-Blindern • G. GORBACH-Graz • H. HOLTER-Kopenhagen • E. W. D. HUFFMAN-Denver • A.-G. HYBBINETTE-Skelleftehamn • G. INGRAM-Maidenhead • E. KAHANE-Paris • W. KIRSTEN-Uppsala J. A. KUCK-New York • A. LACOURT-Bruxelles • H. LEVIN-Beacon • K. LINDERSTRØM-LANG-Kopenhagen • A. J. LLACER-Rosario • J. MATTHEWS-Wolverton • W. C. McCRONE-Chicago • J. A. MEANS-Brooklyn • R. F. MILTON-London • R. H. MÜLLER-New York J. B. NIEDERL-New York • C. J. VAN NIEUWENBURG-Delft • R. E. OESPER-Cincinnati F. PAVELKA-Firenze • M. E. POZZI-ESCOT-Lima/Peru • J. R. RACHELE-New York J. B. RATHER-Brooklyn • C. J. RODDEN-New Brunswick • L. ROSENTHALER-Istanbul H. ROTH-Limburgerhof • J. B. SANDELL-Minnesota • W. I. SASCHEK-Chicago • E. SCHULEK-Budapest • G.-M. SCHWAB-Athen • J. SENDROY-Bethesda • S. SIGGIA-Easton, Pa. D. D. VAN SLYKE-Upton • A. E. SOBEL-Brooklyn • J. A. SOZZI-Buenos Aires A. STEYERMARK-Nutley • N. STRAFFORD-Manchester • A. L. THOMPSON-Montreal A. TISELIUS-Uppsala • J. UNTERZAUCHER-Leverkusen • W. A. WATERS-Oxford P.-E. WENGER-Genève • P. W. WEST-Baton Rouge • H. H. WILLARD-Ann Arbor M. L. WILLARD-State College • C. L. WILSON-Belfast • L. K. YANOWSKI-New York J. H. YOE-Virginia • K. ZIEGLER-Mülheim/Ruhr • W. ZIMMERMANN-Ludwigshafen/Rhein

HERAUSGEGEBEN VON

A. A. BENEDETTI-PICHLER NEW YORK · G. BLIX UPPSALA · F. FEIGL RIO DE JANEIRO · J. HEYROVSKÝ PRAHA

H. LIEB GRAZ · F. SCHNEIDER NEW YORK · R. STREBINGER WIEN

SCHRIFTLEITUNG

M. K. ZACHERL
WIEN

BAND XXXV, ZWEITES UND DRITTES HEFT

MIT 48 TEXTABBILDUNGEN

ABGESCHLOSSEN AM 31. MAI 1950

WIEN
SPRINGER-VERLAG
1950

Mikrochem.

Die Zeitschrift

„Mikrochemie vereinigt mit Mikrochimica Acta"

erscheint zwanglos in Heften, die in kurzer Folge zur Ausgabe gelangen. Diese Hefte werden zu Bänden von 400—500 Druckseiten vereinigt. Der Preis eines Heftes richtet sich nach seinem Umfang und den jeweiligen Herstellungskosten. Für Lieferungen in das Ausland gelten Auslandspreise.

Zur Veröffentlichung gelangen Originalarbeiten aus dem Gebiet der allgemeinen und angewandten Mikrochemie in deutscher, englischer und französischer Sprache, wenn sie nicht mehr als $1^1/_2$ Druckbogen umfassen. Die Reihenfolge der Veröffentlichung richtet sich im allgemeinen nach dem Datum des Eingangs der Manuskripte bei der Redaktion.

Manuskripte aus den Vereinigten Staaten von Amerika und aus Canada sind zu senden an:

Prof. Dr. A. A. Benedetti-Pichler, Queens College, Flushing, N. Y., USA.

Manuskripte aus allen anderen Ländern sind zu senden an die

Schriftleitung der „Mikrochemie", Prof. Dr. M. K. Zacherl, Wien I, Mölkerbastei 5, Österreich.

Es wird ausdrücklich darauf aufmerksam gemacht, daß mit der Annahme des Manuskriptes und seiner Veröffentlichung durch den Verlag das ausschließliche Verlagsrecht für alle Sprachen und Länder an den Verlag übergeht. Es können somit grundsätzlich nur Arbeiten aufgenommen werden, die vorher weder im Inlande noch im Auslande veröffentlicht worden sind und die auch nachträglich nicht anderweitig zu veröffentlichen sich der Verfasser verpflichtet.

Die ausländischen Autoren werden im Interesse rascher Veröffentlichung gebeten, bei der Abfassung der Manuskripte Flugpostpapier zu verwenden und eine Abschrift bei sich zu behalten, um die Rücksendung des Originals mit den Fahnen vermeiden zu können. Den Manuskripten soll eine

Fortsetzung auf der III. Umschlagseite

XXXV. Band **Inhaltsverzeichnis** 2. und 3. Heft

Seite

Lieb, H. Zum Gedächtnis an Fritz Pregl, den Begründer der quantitativen organischen Mikroanalyse (1869—1930) 123

Benedetti-Pichler, A. A. Friedrich Emich 130

Niederl, J. B. and **Doris L. Clegg.** Kipp Generator for the Micro Dumas 132

Burke, S. S. Microdetermination of Nitrous Oxide in Gaseous Mixtures 135

Hynes, W. A., L. K. Yanowski and **J. E. Ransford.** Versene Used as a Spot Reagent for Gold 160

Rosenthaler, L. Kleine mikrochemische Mitteilungen 164

Beck, G. Oxydimetrische Titration mit Kalium-cupri-3-perjodat und Tellurat. Bestimmung von Zucker in Blut und Urin 169

Kirsten, W. A New Method for the Determination of Sulphur. (Preliminary Report.) 174

Steinitz, K. A Combined Potassium Iodide-Starch Reagent 176

Ballczo, H. und **J. Sinabell.** Eine neue Methode der Anreicherung und mikro-maßanalytischen Bestimmung des Lithiumions unter besonderer Berücksichtigung seines Vorkommens in Mineralwässern 178

Kainz, G. und **M. Pöhm.** Zur Mikrobestimmung von Hydrochloriden, Hydrobromiden und Jodmethylaten organischer Basen 189

Morandat, Josette et **C. Duval.** Contribution à l'étude des caractères analytiques des chlorites 194

Lindner, J. Zur Reingewinnung von Substanzen durch Warmabsaugen. III. 205

Kirsten, W. Micro- and Semimicrodetermination of Carbon and Hydrogen 217

Erdos, J. Über einen Mikro-Gasreaktor 236

Draney, J. J., L. K. Yanowski and **M. Cefola.** A Study of Potassium Dicyanoguanidine as a Possible Analytical Reagent 238

Duval, C. Gravimétrie automatique en chimie minérale 242

Lacourt, A., J. Gillard et **M. van der Walle.** Séparation chromatographique sur Papier et Dosage absorptiométrique du Nickel et du Cobalt à l'Echelle du Gamma 262

Fortsetzung auf der III. Umschlagseite

Zum Gedächtnis an Fritz Pregl, den Begründer der quantitativen organischen Mikroanalyse (1869—1930).

Am 13. Dezember 1950 jährt sich zum zwanzigsten Male der Todestag *Fritz Pregls*, des Schöpfers der quantitativen organischen Mikroanalyse. Seine Schüler, die Österreichische Gesellschaft für Mikrochemie und die Schriftleitung der Zeitschrift „Mikrochemie" erachten es als ihre Pflicht, anläßlich der Tagung des 1. Internationalen Mikrochemischen Kongresses dieses Pioniers mikrochemischer Forschung in feierlicher Weise zu gedenken und *Pregls* Verdienste um die Entwicklung und Verbreitung der Mikrochemie entsprechend zu würdigen.

Als die organischen Chemiker im ersten Jahrzehnt unseres Jahrhunderts sich immer mehr mit der Chemie der Naturstoffe, der Wirkstoffe des pflanzlichen und tierischen Organismus zu beschäftigen begannen, wurde infolge der oft außerordentlich geringen Substanzmengen, die gewonnen werden konnten, das Problem der Elementaranalyse unter Verwendung möglichst kleiner Einwaagen immer vordringlicher. *Pregl* selbst stand im Jahre 1909 bei seinen Forschungen über die Konstitution der Gallensäuren infolge der geringen Ausbeuten der Brenzcholeidansäure, die er bei einer Abbaureaktion erhalten konnte, vor der Frage, entweder die weitere Aufklärung dieser Verbindung aufzugeben oder so ungewöhnlich große Mengen Rindergalle zu verarbeiten, daß, abgesehen von dem großen Zeitaufwand, die Kosten unerschwinglich geworden wären. Unter diesem Zwange entschloß er sich, einen neuen Weg zu beschreiten, der ihn allerdings in ein fast noch gar nicht bearbeitetes Forschungsgebiet, zur quantitativen organischen Mikroanalyse, führte. In seinem Entschluß, die Ausarbeitung von Mikromethoden für die Elementaranalyse in Angriff zu nehmen, mag er wohl auch dadurch bestärkt worden sein, daß *Fr. Emich* an der Technischen Hochschule Graz im damaligen Zeitpunkt (um 1909) bereits schöne Erfolge in der Mikroanalyse erzielt hatte, die die prinzipielle Zulässigkeit und die Vorteile des Arbeitens mit kleinen Substanzmengen erwiesen haben. Damit kam *Pregl* in eine Arbeitsrichtung, die seiner Begabung und seinen Interessen besonders zusagte. Er war ja ein Mann von besonderer Geschicklichkeit, die ihn befähigte,

schwierige Glasbläserarbeiten selbst auszuführen. Für seine besondere Geschicklichkeit spricht schon der Umstand, daß er sich als junger Arzt in der Ferialzeit als Augenarzt betätigte und manche schwierige Operation ausgeführt hat. Mit Verbesserungen in der Elementaranalyse hat sich *Pregl* übrigens schon mehrere Jahre vorher beschäftigt. Das Ergebnis war die Konstruktion eines zeitsparenden automatischen Verbrennungsofens für die Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmung.

Es ist *Pregls* bleibendes Verdienst, sofort bei Inangriffnahme seiner quantitativen mikroanalytischen Forschungen erkannt zu haben, daß er seinen Plan mit den bis dahin verwendeten Mikrowaagen wegen ihrer viel zu geringen Tragfähigkeit nicht verwirklichen könne. Er erkannte, daß die von *W. Kuhlmann* in Hamburg gebaute Probierwaage für Edelmetalle, die er in *Emichs* Laboratorium gesehen hatte, das für seine Zwecke geeignete Instrument sei, und daß diese Waage, die eine Belastung bis zu 20 g zuläßt, bei entsprechender Behandlung und Handhabung mehr zu leisten vermag, als ihr Erbauer angab. Dieser garantierte nur eine Genauigkeit der Wägung von 0,01 bis 0,02 mg, während *Pregl* zeigen konnte, daß man damit noch Wägungen mit einer Genauigkeit von $\pm$ 0,001 mg ausführen kann.

In zweijähriger Arbeit vermochte *Pregl* mannigfaltige Schwierigkeiten zu überwinden, die bei Verfolgung seines Zieles auftraten. Es gelang ihm schließlich, für die Elementaranalyse die Substanzmenge auf den rund fünfzigsten Teil der bis dahin üblichen Einwaagen herabzudrücken. Zum erstenmal trat er am 27. Februar 1911 mit seinen bis dahin erreichten Forschungsergebnissen vor die chemische Fachwelt und zeigte in einem Experimentalvortrag der Deutschen Chemischen Gesellschaft in Berlin, daß es möglich ist, bei Verwendung von nur 7 bis 13 mg Substanz die Bestimmung des Kohlenstoffes, Wasserstoffes, Stickstoffes, Schwefels und der Halogene auszuführen. Die Veröffentlichung über diese Methoden findet sich in *Abderhaldens* Handbuch der biochemischen Arbeitsmethoden, Bd. 5 (1912).

Wenn damals die Methodik noch mancherlei Mängel aufwies, war doch die grundsätzliche Anwendbarkeit der Mikroelementaranalyse für eine Reihe von Elementen erwiesen. In weiterer Verfolgung seines Zieles gelang es *Pregl* in den folgenden Jahren, die Mikromethodik zur Bestimmung der wichtigsten Elemente in organischen Verbindungen so weit zu verbessern und zu vereinfachen, daß alle in Betracht kommenden Elemente unter Verwendung von nur 3 bis 5 mg Substanz mit der bei der Makroanalyse üblichen Genauigkeit bestimmt werden konnten. Welche Bedeutung aber die Herabsetzung der Substanzmengen zunächst auf den zehnten bis zwanzigsten und dann auf den rund fünfzigsten Teil der bisher üblichen Einwaagen hat, ergibt sich u. a. aus einer Schätzung, die *F. Emich* einmal über die Zahl der zur Durchführung kommenden

Elementaranalysen angestellt hat. Darnach wurden schon damals jährlich wenigstens 25000 Analysen durchgeführt. Wenn nun für jede Analyse 0,1 bis 0,2 g Substanz verbraucht werden, so bedeutet dies eine unwiederbringliche Zerstörung von wenigstens 2 bis 3 kg wertvollen Materials. Die Vorteile nicht nur hinsichtlich der Material-, sondern auch insbesondere der Zeitökonomie, sind so überzeugend, daß sich die Fachwelt immer mehr dafür zu interessieren begann. Durch einen Experimentalvortrag *Pregls* auf der Naturforscherversammlung in Wien im Jahre 1913, bei welcher Gelegenheit vor den Augen der Zuhörer von einer Substanz — es war Acetanilid — im Laufe einer Stunde die elementare Zusammensetzung und das Molekulargewicht bestimmt werden konnte, wurden erst weite Kreise von Chemikern auf die organische Mikroanalyse aufmerksam und von da an kamen immer mehr Chemiker in das *Pregl*-Laboratorium nach Graz, um die Methoden beim Meister selbst kennenzulernen. Mit Vorliebe pflegte er den Weg der persönlichen Unterweisung und hat viele an der Mikroanalyse interessierte Fachgenossen zunächst in Innsbruck und später besonders in Graz selbst in die Methodik eingeführt. Aus diesen gelegentlichen Unterweisungen entwickelten sich später mehrmals jährlich abgehaltene Kurse, die von Interessenten aus der ganzen Welt besucht wurden und deren Zahl in die Hunderte geht. Diese traditionellen Kurse im *Pregl*-Laboratorium hat der Verfasser dieser Zeilen nach *Pregls* Tode im Jahre 1930 als sein Nachfolger bis zum Jahre 1938 fortgesetzt und sie nun nach Wiederherstellung der internationalen Beziehungen im Vorjahre wieder aufnehmen können. Diese Kurse waren sowohl für die verhältnismäßig rasche Verbreitung der *Pregl*schen Methoden, wie insbesondere auch ihre Vervollkommnung von großer Bedeutung; denn sie brachten wertvolle Aufschlüsse über die Schwierigkeiten der einzelnen Verfahren für den Anfänger, Erfahrungen über Fehler- und Verbesserungsmöglichkeiten. Sie zeigten aber auch, daß jeder, der mit Ernst und Ausdauer an die Arbeit ging, die Methoden erlernen konnte.

Pregl hat es immer vermieden, die Fortschritte seiner experimentellen Untersuchungen der Fachwelt durch Einzelveröffentlichungen bekanntzugeben. Erst nachdem er sich überzeugt hatte, daß die Verfahren nicht nur in seinem, sondern auch in einer Reihe anderer Laboratorien sich in mehrjähriger Praxis bewährt hatten, entschloß er sich, seine umfangreichen experimentellen Forschungsergebnisse in Form einer Monographie „Die quantitative organische Mikroanalyse“ (189 Seiten, Verlag J. Springer, Berlin, 1917) zu veröffentlichen. In den Jahren 1923, 1930, 1935 und 1947 sind die 2. bis 5. Auflage erschienen (davon ist die 4. und 5. Auflage von *H. Roth* bearbeitet). Das Werk wurde auch in mehrere Sprachen übersetzt. Die Neuauflagen enthalten die inzwischen erreichten Fortschritte, Verbesserungen und Ergänzungen. Mit dieser Monographie hatte

Pregl dem organischen Chemiker ein analytisches Rüstzeug in die Hand gegeben, das sich in der Folgezeit glänzend bewährte, zumal er die organische Mikromethodik noch durch ein ebullioskopisches Verfahren zur Bestimmung des Molekulargewichtes und insbesondere auch durch mehrere für die Konstitutionsaufklärung wichtige Methoden zur Bestimmung funktioneller Gruppen (Methoxyl, Methylimid, Acetyl, Carboxyl) weiter ausgebaut hat.

Die äußere Anerkennung für die überragenden Leistungen *Pregls* blieb nicht aus. Schon im Jahre 1914 verlieh ihm die Akademie der Wissenschaften in Wien den *Lieben-Preis für Chemie*, im Jahre 1920 zeichnete ihn die *Universität Göttingen* durch die Verleihung des philosophischen *Ehrendoktorates* mit folgender Begründung aus: „*Pregl* hat die Methoden der organischen Mikroanalysen erdacht und in unermüdlicher Arbeit vollkommen durchgebildet. Er hat dadurch die angewandte Chemie wesentlich gefördert und der medizinischen Chemie die Lösung neuer Aufgaben ermöglicht". Die Akademie der Wissenschaften in Wien ernannte ihn 1921 zum korrespondierenden Mitglied. Die höchste Anerkennung und Ehrung wurde ihm jedoch durch die Verleihung des *Nobel-Preises für Chemie* von der Schwedischen Akademie der Wissenschaften in Stockholm im Jahre 1923 zuteil. Insbesondere diese höchste wissenschaftliche Auszeichnung lenkte die Aufmerksamkeit der ganzen Welt auf die Bedeutung der Mikrochemie und gab dieser Arbeitsrichtung besondere Impulse.

Nachdem die Fachwelt einmal erkannt hatte, welche Vorteile die *Pregl*-Methoden infolge großer Ersparnis an Material, Zeit und Energie bringen, fanden sie immer häufiger in den Forschungs- und Hochschullaboratorien und bald auch in den Laboratorien der chemischen Industrie Eingang. Bald begann man auch in verschiedenen Laboratorien die von *Pregl* geschaffenen Methoden weiter auszubauen und neue Wege zu beschreiten. So steht heute eine große Auswahl verschiedenster exakter Verfahren zur Verfügung, daß es oft schwer fällt zu entscheiden, welcher Methode man den Vorzug geben soll.

Von allen Mikroverfahren der Elementaranalyse weist gerade die am häufigsten gebrauchte Bestimmung des Kohlenstoffes und Wasserstoffes die meisten Schwierigkeiten und Fehlermöglichkeiten auf. Es ist daher nicht verwunderlich, daß gerade für diese Bestimmung die meisten Verbesserungs- und Abänderungsvorschläge gemacht wurden, um den Schwierigkeiten zu begegnen. So manche davon kann gerade nicht als glücklich bezeichnet werden. Unter denen, die sich der mühevollen Arbeit unterzogen, systematische Untersuchungen über die Fehlerquellen bei der mikroanalytischen Bestimmung des Kohlenstoffes und Wasserstoffes nach der Methode von *Pregl* anzustellen, sind in erster Linie *M. Boetius* (Dresden) und *J. Lindner* (Innsbruck) zu nennen. Ersterer hat die von ihm gesammelten Versuchsergebnisse in einer 113 Seiten

umfassenden Abhandlung im Jahre 1931 veröffentlicht (Verlag Chemie, Berlin) und darin die Wege zu zeigen versucht, die der Anfänger gehen muß, um bei der C-H-Bestimmung nach *Pregl* allfällige Fehlerquellen seiner Apparatur zu finden und zu beseitigen. *J. Lindner* hat seine Einzelveröffentlichungen über die Elementaranalyse in einer großen Monographie „Mikromaßanalytische Bestimmung des Kohlenstoffes und Wasserstoffes mit grundlegender Behandlung der Fehlerquellen in der Elementaranalyse" zusammengefaßt (Verlag Chemie, Berlin, 1935). Unter Beachtung aller dieser Erkenntnisse hat sich die Originalmethode *Pregl*s mit unwesentlichen Abänderungen bewährt und ist daher die in den wissenschaftlichen Instituten und Industrielaboratorien verbreitetste Methode geworden. Die Versuche, das Verfahren in den allgemeinen Unterrichtsplan der Hochschulen einzuführen, haben jedoch bisher keine günstigen Ergebnisse gebracht; denn durchaus nicht alle Chemiestudierenden besitzen die für das Milligrammverfahren erforderliche Geduld und Sorgfalt. Einzelne Hochschulinstitute haben daher statt des Milligrammverfahrens das sogenannte Zentigrammverfahren unter Verwendung von 15 bis 20 mg Einwaage im allgemeinen Unterricht eingeführt, während das Milligrammverfahren einer Spezialausbildung vorbehalten ist.

So hat dank der Pionierarbeit *Fritz Pregl*s der Ausbau und die Vervollkommnung der quantitativen organischen Mikroanalyse erfreulicherweise rasche Fortschritte gemacht. Bedeutet sie doch nach dem Ausspruch einiger bekannter Chemiker den größten Fortschritt auf dem Gebiete der organischen Elementaranalyse seit *Liebig*s Zeiten. Die nun zur Verfügung stehenden Methoden erlauben es dem organischen Chemiker, Probleme in Angriff zu nehmen und Untersuchungen rein wissenschaftlicher, physiologischer, medizinischer und technischer Richtung durchzuführen, an deren Bearbeitung vor einigen Jahrzehnten nicht zu denken war. Man braucht nur auf die Forschungsergebnisse in der Chemie der Vitamine, Hormone und verschiedener anderer Gruppen von Naturstoffen in den letzten zwei Jahrzehnten hinzuweisen. Die Aufklärung der Konstitution zahlreicher Stoffe aus diesen Körperklassen wäre ohne die Mikroanalyse kaum möglich gewesen, wenigstens nicht in so kurzer Zeit.

Zur Förderung der mikrochemischen Forschung widmete *Pregl* im Jahre 1930 der Akademie der Wissenschaften in Wien einen namhaften Betrag mit der Bestimmung, aus dem Erträgnis der Widmung an einen österreichischen Mikrochemiker für ausgezeichnete mikrochemische Arbeiten womöglich jedes Jahr einen *Fritz Pregl-Preis* zu verleihen.

In den zwanzig Jahren seit *Pregl*s Tod hat die mikrochemische Forschung auf allen Teilgebieten einen außerordentlichen Aufschwung genommen und weiteste Verbreitung gefunden. Was die Elementaranalyse betrifft, so ist durch die Entwicklung eines mikroanalytischen Verfahrens zur Bestimmung des Sauerstoffes nach *Schütze-Unterzaucher*

ein besonderer Fortschritt erzielt worden. In den großen Industrielaboratorien wurde die Automatisierung und damit die Vereinfachung der Bestimmungen durchgeführt. Sorgfältig durchkonstruierte Automaten stehen zur Verfügung. Die Bestrebungen gingen aber auch dahin, die Methoden noch zu verfeinern und damit mit immer geringeren Substanzmengen zu arbeiten. Man ist auf dem Weg zur Ultramikroanalyse, wie *Kirk* diese Methodik nennt. So ist es *Unterzaucher* bereits gelungen, die Einwaage für die Bestimmung des Kohlenstoffes und Wasserstoffes sowie des Stickstoffes noch um eine Zehnerpotenz, also auf einige Zehntel Milligramm zu verringern und dennoch exakte Ergebnisse zu erhalten. Die Mikrochemie hat sich ihren Platz in den Arbeitsstätten der Chemiker endgültig erobert und es unterliegt keinem Zweifel, daß die alten zeitraubenden und oft kostspieligen Arbeitsmethoden bald ganz durch sie verdrängt sein werden.

Der Ausbau der Mikrochemie und die immer zahlreicher erscheinenden Veröffentlichungen auf diesem Arbeitsgebiet ließen sehr bald den Wunsch nach einem eigenen Publikationsorgan aufkommen, um die beim Arbeiten mit kleinsten Substanzmengen gemachten Erfahrungen der Mikrochemiker verschiedenster Richtung zu sammeln und den Fachgenossen leichter zugänglich zu machen. Es ist das Verdienst *R. Strebinger*s (Wien), die Vorarbeiten dazu geleistet zu haben. Unter seiner redaktionellen Leitung erschien schon im Jahre 1923 in Wien der erste Band der Zeitschrift „Mikrochemie", zunächst zwar noch in bescheidenem Umfange. Seit dem Jahre 1929, nachdem mehrere namhafte Mikrochemiker in den Redaktionsstab eingetreten waren, darunter auch *Emich* und *Pregl*, erscheint sie in weitaus größerem Umfange und ist zu einem internationalen Publikationsorgan geworden. Es liegen schon 34 Bände vor.

*Pregl*s Lebenslauf und Werdegang war der eines Forschers, der nur mit eigenen Kräften sich den Weg bahnt. Am 23. September 1869 in Laibach als Sohn eines Beamten der Krainischen Sparkasse geboren, besuchte *Pregl* dort das deutsche Gymnasium. Nachdem er frühzeitig seinen Vater verloren hatte, übersiedelte er mit seiner Mutter nach Graz und begann dort im Jahre 1887 sein Medizinstudium. Schon als Student zeigte er weit über den Durchschnitt reichende Fähigkeiten, so daß ihn der bekannte Physiologe *Alexander Rollett* noch vor Vollendung seiner Studien zum Assistenten bestellte und ihm dadurch eine gründliche Ausbildung in der Physiologie vermittelte. In dieser Stellung, die ihm sehr zusagte, blieb er 14 Jahre. 1894 zum Doktor der Medizin promoviert, konnte er sich bereits im Jahre 1899 für das Fach der Physiologie habilitieren. In dieser Zeit widmete er sich auch, angeregt durch den Verkehr mit *Zdenko Skraup*, dem damaligen Vorstand des Chemischen Institutes, dem Studium der Chemie, was für seine ganze weitere Entwicklung von entscheidender Bedeutung war. Schon seine Habilitationsarbeit war dem physiologisch-chemischem Arbeitsgebiet entnommen und die Beschäfti-

gung mit den Gallensäuren führte ihn in der Folgezeit fast ganz zur Chemie hinüber. Nach *A. Rolletts* Tod im Jahre 1903 supplierte *Pregl* ein Jahr lang die Physiologie-Lehrkanzel und wurde im Jahre 1904 zum a. o. Professor ernannt. Zur weiteren Ausbildung in der Chemie trat er nun eine einjährige Studienreise nach Deutschland an, die ihn nach Tübingen zu *G. v. Hüfner*, dann nach Leipzig zu *W. Ostwald* und schließlich für ein Semester zu *Emil Fischer* nach Berlin führte. Dort begann er sich mit der Chemie der Eiweißkörper zu beschäftigen. Nach seiner Rückkehr nach Graz erhielt er einen Lehrauftrag für physiologische Chemie am Medizinisch-chemischen Institut, dessen Vorstand damals *K. W. Hofmann* war. In den folgenden Jahren beschäftigte er sich neben Untersuchungen über die Spaltprodukte verschiedener Proteine hauptsächlich mit der Konstitutionsermittlung der Gallensäuren und begann mit der Ausarbeitung der Mikroelementaranalyse. 1910 folgte er einem Ruf an die Universität Innsbruck, von wo er nach dreijähriger Tätigkeit als Nachfolger *Hofmanns* an das Grazer Medizinisch-chemische Institut zurückberufen wurde. Trotz mehrerer verlockender Berufungen nach Berlin und Wien blieb er der Grazer Medizinischen Fakultät bis zu seinem Tode treu. Graz war seine Heimat geworden, von der er sich nicht mehr trennen konnte.

Pregls Wirken war mit der Schaffung der organischen Mikroanalyse nicht erschöpft. Zahlreiche praktische Fragen der Medizin, besonders wenn sie Beziehungen zur Chemie hatten, beschäftigten ihn Zeit seines Lebens. Bemerkenswert ist, daß *Pregls* Name durch die von ihm hergestellte Jodlösung in seiner engeren Heimat weitaus bekannter wurde, als durch seine mikrochemischen Forschungen. *Pregl* war eine starke Persönlichkeit. Gütig ohne weich, praktisch ohne nüchtern zu sein, stellte *Pregls* Charakter eine ganz besonders glückliche Erscheinungsform der gediegenen Sachlichkeit dar. Freundschaften, die sich durch Jahrzehnte hinzogen, Gegnerschaften, die nicht gehässig, aber konsequent blieben, gehörten zu den Attributen seines Lebens. In den Stunden der Muße verfügte er über gewinnende, ungebundene Fröhlichkeit und schlagfertigen Witz. Einfach und von geringen Ansprüchen in seiner Lebensführung, unmittelbar und leicht zugänglich auch in den Zeiten seiner größten Erfolge, übte er einen stark anziehenden, faszinierenden Reiz auf seine Mitwelt aus. Am stärksten aber wirkte er auf seine Schüler. Infolge seiner klaren präzisen Ausdrucksweise in den Vorlesungen, seiner hohen Experimentierkunst und humorvollen Bemerkungen waren seine Vorlesungen und Vorträge stets spannend und darum sehr beliebt. Die akademische Jugend hatte in ihm aber auch einen hilfsbereiten Freund, Berater und Förderer, der in den Zeiten der größten Not nach dem ersten Weltkriege als einer der Tätigsten mithalf, die deutsche Hochschulmesse zu gründen. So manchem hat er durch seine Hilfe die Vollendung der Studien erleichtert. *H Lieb*, Graz.

Friedrich Emich.

Friedrich Emich wurde in Graz am 5. September 1860 geboren und blieb seiner Vaterstadt bis an sein Lebensende am 22. Januar 1940 getreu. Im Alter von 18 Jahren war nicht nur seine Vorbildung abgeschlossen, er hatte auch bereits der Waffendienstpflicht Genüge geleistet und war dadurch in die Lage versetzt, sich ungehindert den höheren Studien zu widmen.

Die akademische Laufbahn *Emichs* und die Technische Hochschule in Graz, die an ihm für Jahrzehnte eine hervorragende Persönlichkeit im Professorenkollegium besaß, waren so untrennbar verknüpft, daß dieser Hinweis — um Wiederholungen mehrfacher biographischer Angaben zu vermeiden — genügen möge. Bereits in den Studienjahren 1878—1884 wurde er daselbst von Professor *R. Maly*, dem Begründer und Herausgeber der „Jahresberichte über die Fortschritte der Tierchemie", zur wissenschaftlichen Mitarbeit herangezogen, was *Emich* Gelegenheit gab, sich für vier Jahre (1881—1885) ein Staatsstipendium zu erwerben. Die Beschäftigung mit Fragen der organischen und physiologischen Chemie führte zu Veröffentlichungen über Rindergalle, Gallensäuren, Guanidin, Biguanide, Amide der Kohlensäure und über die Selbstreinigung natürlicher Wässer. In diese Zeit fällt das Intermezzo einer kurzen Lehrtätigkeit am Mädchenlyzeum in Graz sowie seine Habilitation im Jahre 1888.

Im Jahre 1889 wurde *Emich* als außerordentlicher Professor für reine und analytische Chemie an der Hochschule bestellt und es erscheint nur natürlich, daß *Emich* sich in Verbindung mit seinem Lehrauftrag der Bearbeitung von Fragen der allgemeinen und anorganischen Chemie zuwandte. Zahlreiche Beiträge über das Verhalten von Stickoxyd, über die Entzündbarkeit von Knallgasgemischen, die Dichtebestimmung von Gasen, die Zerstäubung von Iridium, die Entstehung von Zinnoxyd, die Herstellung der Fluoride von Titan und Zinn und den Nachweis von Eisenspuren wurden in den folgenden Jahren veröffentlicht. In diese Zeit fällt die Ernennung zum ordentlichen Professor (1894). Die Abtrennung der analytischen Lehrkanzel versetzte schließlich *Emich* in die Lage, sich vollständig seinen Experimentalvorlesungen über allgemeine

anorganische und organische Chemie zu widmen, die er im Lauf der Jahre zu hinreißender künstlerischer Vollendung entwickelte.

Emichs erste Veröffentlichung auf dem Gebiet der Mikrochemie erschien im Jahre 1893 und um die Jahrhundertwende begann sich seine Forschertätigkeit beinahe ausschließlich auf dieses Feld zu konzentrieren, so daß die Veröffentlichung eines Lehrbuches der Mikrochemie bereits im Jahre 1911 möglich war. Auf die zahlreichen Arbeiten auf den Gebieten der qualitativen und quantitativen Mikroanalyse soll hier nicht näher eingegangen werden, da zusammenfassende Biographien leicht zugänglich sind.* Es sei nur hervorgehoben, daß im Sinne *Emichs* allgemeiner Einstellung die Mikromethoden nicht nur auf analytische Probleme aller Art angewandt, sondern auch zur Synthese und Reinigung kleiner Substanzmengen sowie für den Gebrauch bei Vorlesungsexperimenten ausgebildet wurden.

Die grundlegende Bedeutung von *Emichs* Pionierarbeit auf dem Gebiet der Mikrochemie kann erst heute halbwegs voll gewürdigt werden. Seine Zeitgenossen hatten noch kein dringendes Bedürfnis für die zum Teil außerordentlich verfeinerte experimentelle Arbeitsweise. Die zahlreichen Ehrungen, die ihm zuteil wurden, mögen daher nicht nur seinem Werke, sondern auch seiner überragenden Persönlichkeit als Lehrer und Forscher gegolten haben. Im Jahre 1911 wurde ihm der *Lieben*-Preis von der Akademie der Wissenschaften in Wien verliehen. Die Erwählung zum korrespondierenden Mitglied dieser Akademie im Jahre 1918 und zum wirklichen Mitglied im Jahre 1928 fielen bereits in die Zeit des deutlich wachsenden Interesses an mikrochemischen Arbeiten. An die Veröffentlichung seines „Mikrochemischen Praktikums" im Jahre 1924 reihen sich in rascher Folge die Verleihungen der Ehrendoktorate durch die Technische Hochschule in Aachen und durch die Universität in Graz (1925).

Im Jahre 1931 erfolgte *Emichs* Übertritt in den dauernden Ruhestand und im selben Jahre wurde ihm anläßlich der Hauptversammlung des Vereins Deutscher Chemiker in Wien die *Liebig*-Gedenkmünze überreicht. Es folgten einige Jahre stiller Arbeit als Gast der Universität Graz und im Jahre 1937 ein letzter feierlicher Abschied vom akademischen Leben: die Verleihung des Ehrendoktorates seiner eigenen *Alma mater*, der Technischen Hochschule, deren höchste Ämter er wiederholt als Rektor und Dekan verwaltet hatte.

A. A. Benedetti-Pichler, New York.

* *H. Lieb*, Österr. Chem.-Ztg. **43**, 45 (1940); *A. A. Benedetti-Pichler*, Ind. Engng. Chem., Analyt. Ed. **12**, 226 (1940).

Chemistry Department, New York University, New York, N. Y.

Kipp Generator for the Micro Dumas.

By

J. B. Niederl and **Doris L. Clegg.**

(Received January 18, 1950.)

As a result of earlier investigations, the use of two *Kipp* generators in series has been recommended.[2, 3] Such an arrangement was successfully used in our laboratory for nearly twenty years. Lately, we have found, however, that the second *Kipp* generator may be omitted, if special precautions are taken in the assembling and filling of the generators. Since this may be of interest to other workers in the field, a detailed description of our procedure is given.

Assembling and Filling the Generator.

The *Kipp* generator as originally specified by *Pregl* is provided with a 2-hole rubber stopper which fits the opening of the top bulb of the generator. Into the holes of the stopper are inserted two glass tubes of approximately 30-cm length, which are bent in a like manner to form two inverted U's. All parts of the generator are prepared for quick assembly while the marble is being treated. The ground-glass joint between the halves of the generator is lubricated with a heavy vasoline containing a lanolin base. Short pieces of glass rod, bent into the form of V's and firepolished at the ends, are placed around the stem of the top bulb where it goes through the constriction between the middle and the lower bulbs so as to prevent smaller pieces of marble from falling through.

The marble is first broken into pieces small enough to pass through the opening of the generator. It is then washed with 5 per cent. hydrochloric acid, and it is finally boiled with water in a thick-walled flask. The boiling is continued for two to three hours and the water is changed until it remains clear. Finally, the flask is connected to a suction pump and evacuated for 30 minutes. The procedure of boiling and evacuating

may be repeated several times. To prevent the reabsorption of air, the marble is kept under water until it is transferred into the generator.

The middle bulb of the generator is quickly filled with the wet marble. The outlet of this bulb is immediately closed with a tight-fitting rubber stopper carrying the 2-way stopcock and the U-tubes are closed with short lengths of rubber tubing and screw clamps. The outlet tube of the generator is connected to a suction pump while all other openings are closed. The joint between the halves of the *Kipp* and the rubber stopper carrying the outlet tube are painted with Glyptal (No. 1201 red) while slight suction is continuously applied. The paint film will be dry in five hours, if a lighted 100-watt incandescent bulb is mounted close to the two painted joints. Three coats of Glyptal are applied in this manner.

When the third coat of Glyptal has dried, the acid is introduced into the generator by pouring from the top. A small piece of marble is dropped into the top bulb, and the generating chamber is bled repeatedly in order to expel the remaining air.

Table I. Determinations of Residual Air over a Period of Seven Years.

First Combustion Train		Second Combustion Train	
"Double-*Kipp*" λ	One *Kipp* λ	"Double-*Kipp*" λ	One *Kipp* λ
10	11	38	27
10	11	27	24
9	10	22	27
10	11	27	30
10	11	27	25
10	22	35	24
	etc.		etc.

Table II. Determinations of Nitrogen in Azobenzene Using One *Kipp* Generator.

Sample mg	Blank λ	Nitrogen found %
8,260	11	15,31
4,277	11	15,12
4,397	10	15,36
5,397	22	15,32
5,034	27	15,39
8,120	24	15,36
7,250	27	15,49
6,793	30	15,51
5,632	25	15,27
6,492	22	15,21
	Calculated:	15,38

It was found that a *Kipp* generator filled in this manner, deaerated, and connected to the combustion tube via a gasometer yields microbubbles of the generally prescribed sixe. The purity of the carbon dioxide produced by a newly filled generator was tested, as usual, by a blank determination.

Whenever the acid became exhausted, it was siphoned off by attaching a section of glass tubing, which extended down to the bottom of the lower bulb, to one of the U-tubes. The other end of the same U-tube was connected to a long tube leading into the sink or a suitable receptacle for the spent acid, and carbon dioxide or air was pumped through the second U-tube to get the syphon started.

Results.

The *Dumas* determinations were carried out according to the directions of *Pregl*. The gas volumes were corrected for the blank, the vapor tension of the potassium hydroxide solution, and its adhesion to the walls of the azotometer.[1] All results were obtained by graduate students at New York University. Comparing the amounts of residual air found with the use of the single *Kipp* with those obtained with the "double-*Kipp*" arrangement, one cannot detect significant differences.

Summary.

A single *Kipp* generator is able to furnish carbon dioxide of sufficient purity for the microdetermination of nitrogen according to *Dumas*, if special care is taken in assembling the generator. The critical connections with the middle bulb of the generator are made gas-tight by coating their outsides with Glyptal (No. 1201 red) while a slight vacuum is maintained inside the generator.

Zusammenfassung.

Kohlendioxyd von genügender Reinheit für die Mikrobestimmung des Stickstoffs nach *Dumas* kann unter Benutzung eines einzigen Apparates erhalten werden, wenn gewisse Vorsichtsmaßregeln bei der Zusammenstellung des *Kipp*schen Apparates beobachtet werden. Die kritischen Verbindungen der mittleren Kugel werden außen mit Glyptal (Nr. 1201 rot) bestrichen, während im Inneren des Apparates ein geringer Unterdruck herrscht.

Résumé.

Un anhydride carbonique suffisamment pur pour le microdosage d'azote selon *Dumas* s'obtient avec un seul appareil de *Kipp*, à condition d'observer les précautions réglementaires lors de l'assemblage de l'appareil. Les joints critiques avec la boule médiane sont enduites extérieurement de Glyptal (No. 1201 rouge), tandis que l'on tient l'appareil en dépression.

Literature.

[1] *J. B. Niederl & V. Niederl*, Micromethods of Quantitative Organic Elementary Analysis, 2nd ed., New York, N. Y.: John Wiley & Sons, 1942.

[2] *J. B. Niederl, O. Trautz & W. Saschek*, Mikrochem., Emich-Festschrift, 219 (1930).

[3] *O. Trautz & J. B. Niederl*, Ind. Engng. Chem., Analyt. Ed. **3**, 151 (1931).

Department of Anesthesia, University of Wisconsin.

Microdetermination of Nitrous Oxide in Gaseous Mixtures.

By

S. S. Burke.

With 7 figures.

(Received January 26, 1950.)

Historical Development of Methods.

The technical details of any experimental method are dependent upon the nature of the inquiry and the precision required of the result. Microanalysis of gases has followed several general patterns since the time of its beginning.

Measurements of Length in Capillary Tubes and Aqueous Fluids.

Timiriazeff[1] used a micro-eudiometer to determine oxygen content of minute 0,01 λ samples in his study on the function of chlorophyll. His device measured the length of a gas bubble in a graduated thermometer tube. Chemical absorption of the contained oxygen was accomplished in a separate pipette with pyrogallol solution. Water was used to confine the gas bubble for manipulation and measurement, and a very simple plunger was used to move the bubble.

Krogh[2] greatly extended the knowledge of microanalysis in two directions. He used the microscope to measure the diameter of gas bubbles varying in volume from 0,004 to 0,5 λ. The error involved was about one per cent of the volume. He did not immediately develop this method because he became acquainted with the apparatus of *Timiriazeff*. However, he did later apply the technic with suitable refinements at a magnification of 90 X to the study of hydrostatic mechanisms of larvae[3]. Analyzing the tracheal air of insects[4], he determined carbon dioxide as well as oxygen, adding acid and glycerine to the solution surrounding the bubble in order to minimize loss of the soluble gas by diffusion. In such a medium, the analysis became more reliable over

wider ranges of concentration of carbon dioxide in the sample, but the time for reaction was significantly prolonged to one minute. In water, the absorption of carbon dioxide had been practically instantaneous.

Compared to the first micro-eudiometer, *Krogh*'s apparatus showed a number of improvements[2]. It was a vertical uniform capillary tube of 0,25 mm inside diameter. The complete loop was replaced by a straight sidearm. The movement was activated by a screw thread operating in a small mercury reservoir to prevent leakage of water. A water jacket surrounded the calibrated tube; water temperature was recorded and appropriate corrections were applied to the volumes measured. Chemical absorptions were accomplished in a small chamber at the lower end of the calibrated tube. In *Krogh*'s hands analysis of 4 to 5 λ of air was possible with an error of only 0,1 per cent for oxygen. For determination of carbon dioxide in various mixtures it was not possible to avoid errors of 0,2 per cent. The problem of solubility of the gases in the confining water was readily acknowledged and details of the procedure were designed to make the error as small as possible. *Krogh* also wisely emphasized that errors are more apt to go unnoticed in microtechnics than in ordinary large scale analyses[2].

The method of *Krogh* was extended by *Schmidt-Jensen*[5] to the determination of the gases which might be found in the cysts of a pig's intestine. Exhaustive tests reaffirmed the accuracy of the method in skilled hands. Systematic error was insignificant except for carbon dioxide, and slightly acidulated water was used to minimize that error. At first, hydrogen was absorbed by chemical reaction with picrate using colloidal palladium as a catalyst. Then a modification was designed to make possible the use of combustion. The capillary was increased to 1 mm. inside diameter, thereby increasing volume for a given length by 17 times. With this larger capillary, the sample volume was increased to 85 λ, and it became essential for accurate measurement that the bubble should be sucked into the capillary at a uniform speed. Therefore, a clockwork movement was devised to control the spiral movement of the threaded piston. It also became necessary to correct for the error involved in the spherical curvature of the gas-water menicsus[2].

Other workers have followed the general pattern thus laid down. *Campbell* and *Taylor*[6] adopted a slightly acidulated mixture of 80 per cent glycerine and 20 per cent water. The use of an extension tube attached to the reaction chamber of *Krogh*'s buret in conjunction with this heavy medium seemed to them to provide greater simplicity, facility, and speed. *Dirken* and *Heemstra*[7] again resorted to separate absorption pipettes, a mechanical device to regulate the rate of movement of the actuating piston, and a less viscous glycerine-saline medium for enclosing the sample of gas. There were several innovations. A thermobarometer

was included within the water jacket to compensate for changes in pressure and temperature. The samples, as large as 200 λ, were taken in and ejected at the top rather than at the bottom. In planning design and arrangement, these authors emphasized their need for many repeated analyses of alveolar air with fair accuracy, simple handling, easy cleaning, and great reliability. Thus, we have traced one line of development. Simultaneously there were in the main two others.

Measurement of Pressures in High Vacuum Systems.

Some investigators[8, 9, 10, 11] faced the problem of making precise analyses of very minute samples on the order of 1 λ. In general, high vacuum systems of fairly complicated construction were arranged to measure the changes in pressure exerted by these small samples in a moderately large, fixed volume. Toepler pump and McLeod gauge were the essential components in most cases with some modifications in others. It is to be expected that such technics could not find a very wide application.

Mercury as a Confining Fluid.

It would seem that the method of *Reeve*[12] was the beginning of a new line of development. Quoting *Timiriazeff*'s as the only antecedent apparatus of which he was aware, *Reeve* filled the buret tube with mercury, controlled its flow with leveling bulb and clamp, used small inverted glass capsules as containers for samples, and extended the upper intake end of the tube into an S-shape in such a way that the tip could be brought up underneath the mercury bath inside the capsule containing the isolated sample. The jacket around the buret usually contained only air. Special precautions attended the adjustment of the mercury segment separating the measured sample from the atmosphere. If mercury and apparatus were clean, readings did not vary more than 0,5 per cent of a volume of 50 λ. *Reeve* applied his technic to the determination of oxygen, carbon dioxide, carbon monoxide, hydrogen, and formaldehyde, using aqueous reagents for chemical absorption and reduced pressure with sparking electrodes for combustion. The separate explosion bulb was similar in form to the buret except that it included no jacket or graduated scale. He made the suggestion that direct absorption of oxygen might be accomplished with a fragment of phosphorus.

Christiansen[13, 14] resorted again to the graduated tube of *Krogh* but combined it with the general plan of *Reeve*. There was added, however, a mercury-tight screw at the lower end of the measuring chamber and a small absorption bulb in the S-shaped tip. Aqueous reagents were used and ordinarily water was interposed between the sample and the atmosphere. Gaseous reagents and samples were stored in small capsules

inverted in cups of mercury. The author claimed an accuracy of 0,1 per cent absolute when a 10 λ sample was used. The advantage over *Krogh*'s original technics was easier avoidance of a broken bubble; the disadvantage was slower speed of analysis. For determinations of carbon dioxide, when mercury was used in place of water as the confining fluid between sample and atmosphere, there was some difficulty with adjustment of pressure and special precautions were necessary.

Adding further refinements to the technics with mercury, *Blacet* and *Leighton* also reported a dry method for microanalysis of gases[15]. They used samples of 25 to 100 λ in the study of certain photochemical reactions, and introduced small beads of solid reagents into reacting chambers inverted in a mercury bath. They described the technic of preparing such beads for the absorption of water by phosphorus pentoxide, carbon dioxide by potassium hydroxide, and oxygen by phosphorus. Spark combustion methods were used for determination of hydrogen, methane and carbon monoxide. Results deviated 0,1 to 0,5 per cent from theoretical values. The error due to sticking of the mercury thread was reduced by tapping the buret during readings and obtaining an average of five successive readings for each measurement.

Further development of the same technic by *Blacet*, *MacDonald* and *Leighton*[16, 17] provided specific methods for dry analysis of other gases. Carbon monoxide could be separated by its reaction with compressed pellets of silver oxide. Ethylene could be absorbed by fuming sulfuric acid held in the pores of a small sintered glass bead, followed by a fused bead of potassium hydroxide to remove sulfur trioxide fumes. Acetylene reacted quantitatively within 5 minutes with a reagent prepared by fusing cuprous chloride and potassium hydroxide together into a single bead. This same reagent also reacted quantitatively with hydrogen if the temperature of the reaction chamber was elevated by a small heater. The following order of absorption of constituents of a mixture was recommended: water, carbon dioxide, ethylene, oxygen, carbon monoxide, hydrogen, methane, and ethane. Nitrogen remained as the inert residual. *Blacet* and *Volman*[18] studied further the analysis of nitrous oxide and methane by reactions catalyzed at the surface of a platinum wire heated electrically to a reddish orange color. A microelectrode was described for the purpose. There was little evidence of oxidation of mercury within 15 minutes, while reactions were usually complete within 5 minutes.

One of the principal disadvantages in the actual use of the *Blacet-Leighton* apparatus was the mechanical work required in repeated raising and lowering of the heavy bath of mercury. Therefore, the suggestion of a horizontal buret by *Swearingen*, *Gerbes* and *Ellis*[20] offered a definite advantage. In other respects their apparatus was not greatly different. As to details of procedure, a mixture of 70 per cent ground porous

earthenware, or grog, 120—140 mesh, and 30 per cent kaolin, passing 200 mesh, could be baked into a porous bead which in their hands gave more satisfactory results than sintered glass.

The efforts of *Seevers* and *Stormont*[21] led to somewhat more elaborate refinements of the horizontal microburet as adapted to the biological studies undertaken by these authors. They particularly emphasized the problem of adsorption of water vapor on the inside glass surfaces of the buret and demonstrated its variable effect under different conditions on the measurements of volume.

At about the same time, *Sutton*[22] was taking great care to avoid elaborate manipulation. Using a reaction tube attached to the buret, an identical compensating tube, a bath of mercury, a very simple actuating mercury reservoir, and samples of 100 to 300 λ, he achieved a consistency of 1 part in 400, provided the buret was clean. A number of simplified accessories were devised, including a guide to avoid soiling the walls of reaction tubes with reagents and to prevent the introduction of air, a device for hot wire reactions, a holder for storing samples, and small pipettes for transferring samples.

Volume by Measured Displacement.

At this point, we have considered only those devices which measure volumes by determining the length of a segment of gas enclosed in a capillary tube of uniform cross section throughout. Although the techniques of different investigators show some variation in convenience, simplicity, accuracy, control of temperature and pressure, confining medium, general arrangement, applicability, and speed of operation, they share the common problem of maintaining uniformity of the tube. Even after careful initial selection or calibration, the uniform bore may be altered by the presence of foreign material which influences the drainage of fluids from the walls. Such foreign material may also decrease the diameter of the bore in an irregular way. It may introduce uncertain surface forces which influence the pressure of the gas sample as it is measured. Practically, the importance of a clean capillary and the precautions to provide this requirement in the simplest possible way cannot be over-estimated. The attention given to this detail by most authors emphasizes its necessity.

Scholander[23] described a new type of microburet based upon the principle of measured displacement by a precisely uniform piston. A machinist's micrometer provides a scale with a reading accuracy of 1:10000. Ordinarily, as applied for measurements of volume, the limit of accuracy is imposed by the tolerance of the uniform piston and the details of mechanical design. The first microburet of this type[23] was used for titration of solutions. Later, *Scholander*[24] developed an analyzer

for estimation of carbon dioxide and oxygen in samples of respiratory gases, 0,5 ml in volume. In addition to the micrometer, several other refinements were included in the design and an accuracy of $\pm$ 0,015 volume per cent was reported. A single analysis required only 6 to 8 minutes.

Still more recently, a buret for precise measurement of small volumes of gases has been reported by the author[25] in which the design specifications were dictated by the problem of determining nitrous oxide in small samples of anesthetic atmospheres and by the disadvantages encountered with available methods. It is the purpose of this paper to describe the construction and operation of this buret and to outline the methods and results of analysis of respiratory gases containing carbon dioxide, oxygen, nitrous oxide, and nitrogen.

Description of Apparatus.

Principles of Design.

The buret to be described has combined certain characteristics of antecedent types with the principle of Haldane's thermobarometer and the principle of measured mercury displacement introduced by *Scholander*[23].

The design of the buret is intended to provide a tube for measurement and a tube for registration of a controllable pressure. This pressure is applied to the sample of gas through a connecting path of minimum

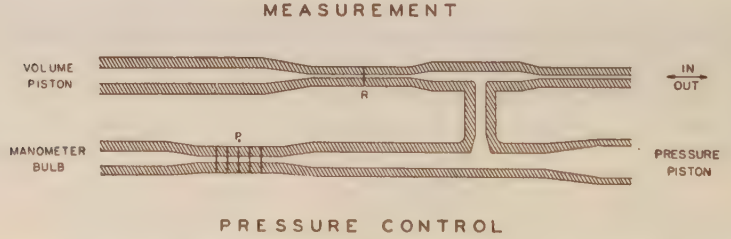


Fig. 1. Essential Elements in Plan of Construction and Operation. R — Reference mark for measurement of volume. P_0 — Reference mark for registration of pressure.

length and resistance, in order to eliminate gradients in pressure between the sample and the manometer. The same pressure is applied to the gas sample for each reading of its volume.

Figure 1 shows the central portion of the buret, stripped of its component assemblies. The upper tube has a reference mark, R, and the movement of a precisely uniform piston in a closed chamber causes the sample to pass this mark. A micrometer scale measures the distance traversed by the volume piston in displacing the gas sample. A reading

is taken as each boundary meniscus of the sample is adjusted accurately to the mark. The measured volume is represented by the difference between the two readings.

In use, the buret becomes an isolated system and the pressure exerted on the sample is indicated by the volume of the fixed quantity of air enclosed in the manometer bulb. This pressure is indicated on an etched scale. A pressure control is included, which serves a two-fold purpose: pressure is adjusted to the same arbitrary value, P_0, for each reading; a range of pressure is available to move the sample into and out of the buret.

Certain general advantages are inherent in the design of the buret. The long axis is horizontal. The confining fluid is mercury. By using only a 3 cm length of fine bore capillary, some of the difficulties inherent in the use of capillary tubes have been avoided. The micrometer reading scale provides a high order of accuracy without the necessity for calibration corrections.

The most important advantage in design is the use of a means to regulate very closely the pressure exerted on the sample as its volume is being measured. With the interior of the buret isolated from the surrounding atmosphere, readings are independent of barometric pressure.

Since both sample and manometer are similarly affected by changes in temperature, some compensation for such variation is inherent in the design, although a practical limitation is imposed by the 20 mm height of the mercury column between sample and manometer air. For a 10° rise from 25° to 35° C an error of only 0,1 per cent could be attributed to the expansion of the gases. Despite such compensation, a water jacket is necessary to prevent rapid variations in temperature which would change the volume of mercury between the sample and the displacing piston of the micrometer. This volume is assumed to remain constant during the time interval between the two readings required for measurement of a sample. This source of error is more fully explained in connection with the possible use of accessory apparatus to control temperature.

The volume of sample is translated into the accurately measured length of a known uniform cylinder. This cylinder never comes in contact with the gas sample and consequently is relatively unaffected by the presence of impurities.

The errors inherent in the compressibility of a gas and the variable surface forces acting on a mercury meniscus in a fine capillary have been reduced in this buret by one half. Of the two meniscus boundaries used in measuring the volume, only one is subject to such errors.

Construction.

Details of construction are shown in Figure 2, which indicates also the names and identifying letters used in the following descriptive text.

Glass Capillary Assembly (I). In making this part, different lengths of capillary glass tubing of different sizes are fused together in the shape of an *H*. The indicated inside diameters are critical and must be followed closely. Some special points about the construction should be mentioned.

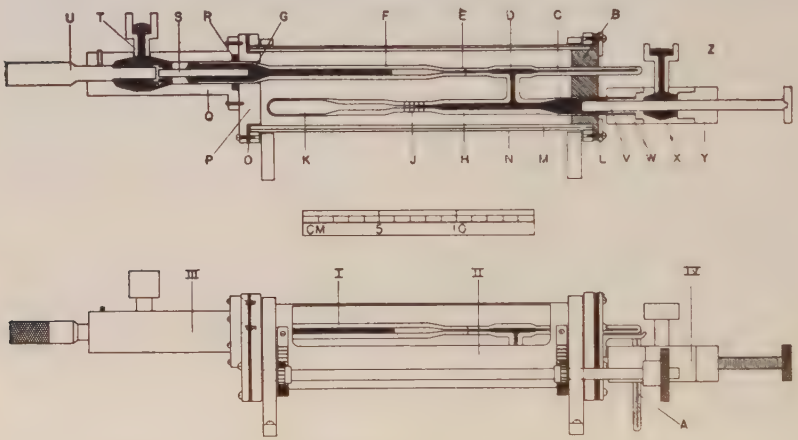


Fig. 2. External and Sectional Views as seen from the Front.

I. Glass capillary assembly (values represent inside diameters):
A. Buret tip, 0,7 mm. *B*. Rubber stopper. *C*. Intake and delivery capillary, 0,7 mm. *D*. T-segment, 2 mm. *E*. Volume-adjusting capillary, 0,7 mm. *F*. Buret tube, 3—4 mm. *G*. Buret chamber, 8 mm. *H*. Manometer tube, 4 mm. *J*. Pressure-adjusting scale, 1 mm. *K*. Manometer bulb, 8 mm.; volume, 2,25 ml.

II. Water jacket assembly:
L. Right end plate. *M*. Glass water jacket. *N*. Metal jacket. *O*. Rubber gasket. *P*. Left end plate.

III. Micrometer assembly:
Q. Plastic housing. *R*. Rubber gasket. *S*. Machined steel piston. *T*. Chimney reservoir. *U*. Micrometer head.

IV. Pressure control assembly:
V. Pressure control piston. *W*. Section 1, fixation. *X*. Section 2, mercury seal. *Y*. Section 3, activating thread. *Z*. Chimney reservoir.

The T-segment (*D*) should have a smooth inside surface to avoid trapping any gas bubbles. The *volume adjusting capillary* (*E*) must be uniform. Fusion of this tube to adjoining segments and etching of the fine reference mark must be carefully done in such a way as to maintain this uniformity. If the capillary is too small, surface forces are increased; if it is too large sensitivity is reduced and error from curvature of the mercury meniscus is increased. A bore of approximately 0,7 mm has been satisfactory if used with a reading lens of 2 X magnification. The volume of the *manometer bulb* (*K*), which is 2,25 ml, bears a critical relationship to the length of the *pressure scale* (*J*). Using the dimensions given, the total range

of pressure is adequate for manipulation of the sample, and 1 mm on the scale represents a change in pressure of slightly less than 0,1 per cent.

Water Jacket (II). The inlet-outlet capillary is extended beyond the body of the buret and ends in a *buret tip* (*A*), which is tapered to a fine point by careful grinding and polishing before it is incorporated into the glass capillary assembly. The inlet-outlet capillary is bent in such a way as to arch over the wall of a mercury bath and dip beneath the surface of the mercury. The tip is finally directed vertically upward. As the buret is rotated in its long axis, the tip will move upward from beneath the surface into an inverted glass capsule which contains the sample of gas.

The *rubber stopper* (*B*) has been cut on a lathe to the special shape indicated in Figure 2. It closes one end of the water jacket and is the main support for the glass capillary assembly (I). This stopper may also be bored to carry a thermometer (not shown). It is fitted into one end of the *glass jacket* (*M*), and its flanged rim acts as a gasket between the glass jacket and the *right end plate* (*L*). The other end of the glass jacket is closed by the *left end plate* (*P*) over a ring-shaped *rubber gasket* (*O*). These end plates are attached securely to the *metal jacket* (*N*) through the heavy rings which have been threaded onto its ends and tapped to receive screws through the end plates. Two opposite windows have been cut in the metal jacket. Two metal tubes have been soldered through the left end plate to provide for circulation of water at constant temperature, if desired.

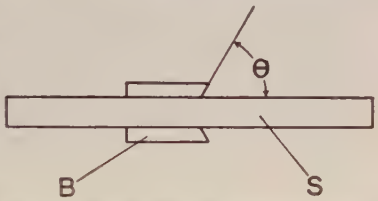


Fig. 3. Specifications for Micrometer Piston and Bushing.

$\theta = 60°$, S = Cylindrical piston of $2^1{}_4$ inches (5,7 cm.) length, and 0,1880 to 0,1885 inch (4,78 mm.) uniform diameter with a tolerance of + 0,0001 inch (0,0025 mm.) throughout its length. B = Bushing, of $^1/_2$ inch (1,27 cm.) over-all length, and of a diameter to force fit a $^3{}_8$ inch (9,525 mm.) hole. Tolerance of fit between piston and bushing is 0,0001 inch (0,0025 mm.) at all points.

Micrometer Assembly (III). The housing of the micrometer is made from a transparent plastic material such as lucite. The most durable bearing surface was found to be a specially fabricated case-hardened steel pin and bushing lap-fitted into a single unit. Details of its specifications are shown in Figure 3.

To assemble the micrometer housing, a cylinder (*Q*) of plastic material is bored at one end to receive the sleeve of a *micrometer head* (*U*) and at the other end to fit closely over the glass *buret chamber* (*G*). Provision is made for force-fitting the hardened steel bushing in a central position in order to separate mercury in the buret chamber from mercury in the seal chamber. The steel piston is attached to the micrometer spindle by a pressed-fit coupling which must not slip. It is essential to align accurately the housing, micrometer, bushing, and piston in the same axis.

Because the micrometer spindle and the machined piston have different diameters and the volume they displace will therefore differ, the volume of mercury in the seal chamber must be variable. The small plastic *chimney reservoir* (*T*) not only serves to contain the excess mercury, but also exerts about 2 cm additional pressure to make the mercury seal fully effective.

The entire micrometer assembly is held in place by 6 screws tapped into the left end plate. It is necessary to seal the junction against leakage of water or air. Hence, the glass buret chamber is sealed into the left end plate with a Kroenig type thermoplastic cement; a *rubber gasket* (*R*) is provided; and, as the plastic housing is fitted over the buret chamber, the space around the gasket and around the glass chamber are filled uniformly with stopcock lubricant. The desired final condition is similar to a well lubricated stopcock. No excess grease should be allowed to ooze into the inside of the buret chamber.

Pressure Control Assembly (IV). The control of pressure within the buret is accomplished by using the same principle of mercury displacement. For the pressure control assembly, the lucite housing is constructed in three sections. *Section* 1 (*W*) is affixed firmly with Kroenig glass cement to the enlarged end of the manometer tube which projects through the rubber stopper. *Section* 2 (*X*) provides the smooth, cylindrical plastic bearing surface in which the steel pressure control piston moves; it also forms the walls of the mercury seal chamber. The threads engaging Section 1 with Section 2 are carefully sealed with stopcock lubricant when these two parts are joined together. *Section* 3 (*Y*) is threaded to fit into Section 2, provides the end wall of the mercury seal chamber and is tapped to receive the *pressure control piston* (*V*). This piston is a $^5/_{16}$ inch tool steel rod threaded for two-thirds of its length. It is screwed into Section 2 before the control thumb wheel is attached. Always, thereafter, whenever the pressure control is to be dissembled, the piston and Section 3 are removed as a single unit. The chimney reservoir (*Z*) provides for variation in the volume of mercury contained in the seal chamber and exerts about 3 cm of pressure.

Buret Mounting. The entire buret is mounted horizontally by means of two supports which provide also two bearing surfaces fitted to the outer circumference of the metal jacket (*N*), thus allowing rotation of the buret through an arc of approximately ninety degrees about its long axis. A gear section is affixed to the metal jacket next to each bearing support and engaged with a pinion. Both pinions are fastened on a horizontal shaft and rotate simultaneously when the thumb wheel is turned, thereby rotating the buret and moving the buret tip in and out of the gas sample capsules inverted over a bath of mercury.

Operation.

Preparation for Use. After the buret has been assembled it must be completely filled with mercury except for the volume of air trapped in the manometer bulb. The two pistons are removed and the buret supported in a vertical position with the micrometer assembly uppermost. A rubber cap is used to close the buret tip and the pressure control piston is inserted into its cylinder for a distance of 1 cm. Chemically clean mercury is poured into the open end of the micrometer housing and as it flows into the manometer tube, the pressure control piston is moved into its reservoir chamber. The threads in Sections 2 and 3 of the plastic housing are partially engaged. Care is taken that no bubbles of air remain attached to the piston. Some mercury is allowed to run out through the tip, which is then recapped. More mercury is poured in from above until it half fills the uppermost mercury seal chamber. The machined steel micrometer piston is inserted into the mercury through its bearing cylinder and quickly withdrawn again. This operation is repeated several times since it creates a transient condition of decreased pressure which tends to remove small adherent bubbles and allows mercury to displace small quantities of air which may be trapped in the space between the buret chamber (*G*) and the plastic micrometer housing (*Q*). This step is essential to ensure a homogeneous incompressible medium in the buret chamber. The mercury seal chambers are then filled and the pressure control piston is properly seated by screwing Section 3 of the plastic housing firmly into place.

Measurement of Volume. The diagram of Figure 4 shows the principal steps involved in the sequence of measuring the volume of a small sample of gas. Initially, Figure 4 (*A*), the buret is full of mercury except for the air enclosed in the manometer bulb (*K*, of Figure 2). All bubbles of air in other parts of the buret must have been carefully removed, a process which is facilitated by filling the buret initially with the long axis vertical and the micrometer end uppermost. The sample is drawn into the buret by turning the thumb wheel of the pressure control piston so as to partially withdraw the piston from its reservoir chamber, thereby reducing the pressure inside the buret. When the internal pressure is sufficiently below atmospheric pressure to overcome the weight of mercury in the arch of the inlet capillary above the mercury bath, gas will enter rapidly until the difference has been equalized. The gas in the manometer bulb will have expanded a small amount because the vertical arm of the T-segment now contains gas instead of mercury. The relationships at this moment are shown by Figure 4 (*B*). The micrometer piston is then withdrawn by turning the thimble of the micrometer head, and the gas sample will enter the buret tube, Figure 4 (*C*), with mercury following in the inlet capillary as the capsule holding

the sample is emptied of its contents. By simultaneous adjustment of the two controls, still withdrawing the micrometer piston, the meniscus of the mercury in the inlet capillary will meet the meniscus from the vertical connecting capillary at the upper T-junction, where they will fuse as shown in Figure 4 (*D*). At this point, the interior pressure system of the buret must be isolated from the atmosphere. One method is to raise the buret tip slightly above the surface of the mercury bath and

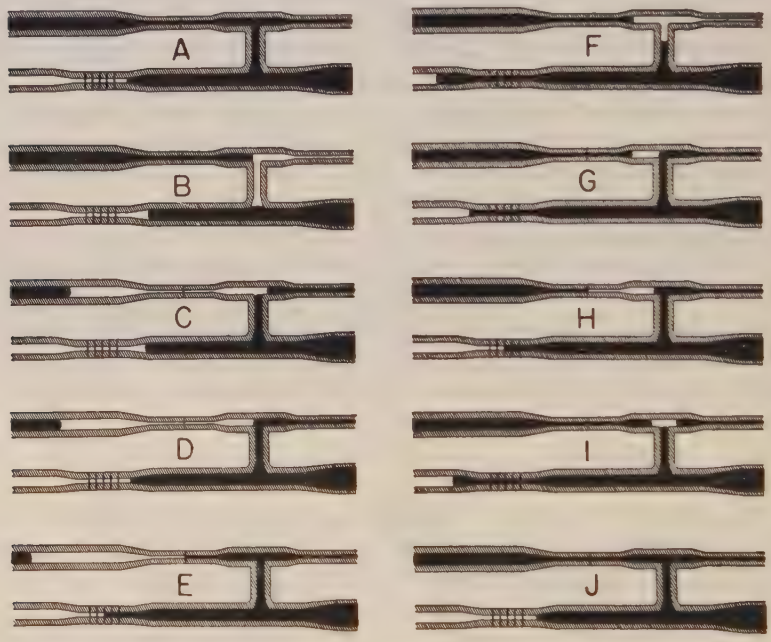


Fig. 4. Sequence Diagram showing Course of Gas Sample through Process of Measurement. *A*. Normal condition, filled with mercury except for air enclosed within manometer bulb. *B*. Internal pressure reduced. *C*, *D*. Micrometer piston withdrawn. *E*. First reading, R_1, manometer set arbitrarily at mid-scale, P_0. *F*, *G*. Partical ejection of sample. *H*. Second reading, R_2, vertical connecting tube filled with mercury. *I*. Final ejection of sample. *J*. Normal condition.

trap air in a short segment of the capillary tip just before it is again submerged. In the limited range of variations of internal pressure which occur during readings, this block should prevent any further flow of mercury through the tip in either direction. The first micrometer reading, R_1, is now made by adjusting the meniscus in the volume adjusting capillary to the reference mark, while the manometer meniscus is set at the mid-scale mark, or P_0. As the setting of the micrometer is made a slight oscillation of pressure centered about P_0 is induced by manipulation of the pressure control piston, and the buret is tapped lightly in order to reduce any effects of surface forces acting on the mercury in

the volume adjusting capillary. Figure 4 (*E*) represents the proper setting for reading R_1. Accuracy may be increased to some extent by making multiple resettings in the same fashion to provide an average value for R_1.

With the tip again raised above the surface, the minute gas block is displaced by increasing the internal pressure; then, with mercury still dropping from it, the tip is submerged. A capsule is placed in readiness to receive the gas sample as it issues from the buret. The micrometer piston is moved into the buret chamber causing displacement of gas from the buret tube. When the left hand meniscus has passed the reference mark to reach the point indicated in Figure 4 (*F*), it is stopped. Most of the sample then will have been forced out of the buret as shown in Figure 4 (*G*). Partial ejection of sample in this manner is necessary in order to obtain the second micrometer reading, R_2, for which the settings are made as illustrated in Figure 4 (*H*). Particular attention should be paid to the fact that mercury fills the vertical connecting capillary and a small section of the horizontal arm of the T-segment to the left of the three-way junction. This result is secured through the step depicted by Figure 4 (*G*) and is essential if the manometer P_0 is to represent the same pressure for all readings. Theoretically, since incompressible mercury fills the buret tube, the pressure effected for R_2 is not significant. In practice, however, slight changes in the volume of the buret chamber may occur with large deviations of pressure from P_0 because a small degree of elasticity is possible at the junction of the micrometer housing with the buret. On the other hand, this second reading is not susceptible to any of the troublesome variations caused by capillary surface effects and only one setting of the micrometer is ever necessary. It is important for all readings that the manometer tube and the buret tube should be located in the same vertical plane.

After R_2 has been obtained, the remaining portion of the sample of gas is removed from the buret across the T-junction in the manner shown by Figure 4 (*I*). The meniscus in the left arm of the T-segment joins with the meniscus from the vertical arm and they continue as one to move the gas completely out of the buret tip into a collecting capsule.

Maintenance and Cleaning. Clean glass surfaces and clean mercury are important for maximum accuracy. It should be emphasized, however, that the accumulation of foreign material in this apparatus has little influence upon the second reading, R_2, and upon the accuracy of the displacing micrometer piston. By contrast, methods depending upon the measurement in a capillary of the length of a segment of gas enclosed at each end by a mercury meniscus are subject to increased variability of both of the readings. In addition, accumulations of material on the inside of a very fine capillary, even though they are of minute and invisible thickness, produce a relatively large change in the cross-sectional

area. Calibration curves of capillary tubes have been shown to be subject to appreciable error as time passes with use in analysis. Practically, such accumulations are inevitable in the course of analytical procedures. This is particularly true when dry reagents are used, but the rate of deposit is dependent upon many other factors of the technic. The buret described has been used several hours daily for as long as three or four weeks before inconstancy of readings necessitated cleaning the interior glass surfaces.

Mercury in the bath is kept clean by removing the impurities in the surface film with suction whenever they appear and restoring the level with chemically clean mercury. In our laboratory, used mercury is treated by aeration under concentrated potassium hydroxide for several days, distilled water for one day, and 10 per cent nitric acid for one day. Then it is washed by being dropped in a fine spray through a tower of continuously changing distilled water. Finally, it is dried in a vacuum over potassium hydroxide pellets.

Since the process of cleaning the buret can be troublesome, its important steps should be outlined. The buret is clamped in a vertical position with the micrometer uppermost. Sections 2 (X) and 3 (Y) of the plastic pressure control housing are unscrewed and removed, and mercury is completely drained from the buret. The plastic micrometer housing is removed by loosening the screws attaching it to the left end plate. From a piece of 4 mm glass tubing is made a long slender capillary which will reach the interior of the manometer bulb when inserted snugly through a small stopper fitted into the enlarged open end of the manometer tube. Suction is applied to the open end of the buret chamber. By this means and with the aid of changes in position of the buret, it is possible to fill all spaces of the glass capillary assembly with cleaning fluids. Mercury residue is dissolved in concentrated nitric acid. Concentrated sulfuric acid-dichromate solution is allowed to stand in the buret for several hours. Then, using suction to pull a steady steam through the buret, it is carefully washed with tap water to remove the last traces of acid-dichromate, which tends to be adsorbed on the glass surface. If this layer is not removed, it will subsequently produce a film of altered mercury which causes troublesome stickiness of the glass surface. A final washing with distilled water completes the cleaning process. Drying is accomplished by drawing air through the buret from a tube containing a chemical drying agent and a cotton filter. The buret is reassembled as described previously.

Precision.

The intrinsic accuracy of the buret is indicated in Table I. The data are readings on eight successive measurements of the same volume

of gas. It should be noted that the source of variability is R_1, where compressible gas is interposed between meniscus and micrometer. Readings are expressed in English scale units because this happened to be the type of micrometer available; each decimal fraction of 0,1000 inch. is equivalent to 45,5 λ. In actual analysis only relative values and not the absolute values are ordinarily required in the calculation of results.

Table I. Variability of Micrometer Readings.

Trial	Micrometer R_1	Readings* R_2	Volume*	Error**
1	0,7747	0,2608	0,5139	+ 0,00015
2	0,7747	0,2608	0,5139	+ 0,00015
3	0,7748	0,2608	0,5140	+ 0,00025
4	0,7744	0,2608	0,5136	— 0,00015
5	0,7747	0,2608	0,5139	+ 0,00015
6	0,7283	0,2148	0,5135	— 0,00025
7	0,7284	0,2148	0,5136	— 0,00015
8	0,7285	0,2148	0,5137	— 0,00005
			Av. 0,51375	± 0,00016

* Micrometer scale units, 0,1000 = 45,5 λ.
** Calculated as deviation from average volume.

The uniformity of the piston can be determined by direct measurement before assembly. Its effective uniformity in actual use has been confirmed; measurements of a small volume at different portions of the scale agreed within 0,0001 scale unit or 0,05 λ, as shown in Table II.

Table II. Linear Uniformity of Micrometer Piston.

Micrometer Readings*	Section of Micrometer Piston					
	Section A		Section B		Section C	
	R_1	R_2	R_1	R_2	R_1	R_2
1	0,3657	0,2929	0,5073	0,4347	0,6294	0,5567
2	0,3656	0,2930	0,5073	0,4347	0,6294	0,5567
3	0,3657	0,2931	0,5072	0,4346	0,6294	0,5567
4	0,3656	0,2931				
Av.	0,36565	0,29302	0,50727	0,43467	0,6294	0,5567
Volume $(R_1 - R_2)$*	0,0726		0,0726		0,0727	

* Micrometer scale units, 0,1000 = 45,5 λ.

In actual analysis, results are subject to other errors beside the reading error of the instrument of measurement. The analytical data presented below should indicate the accuracy of this buret as applied to specific procedures.

Description of Analytical Methods.

Accessory Apparatus.

Equipment in use with the buret has been described in detail by *Seevers* and *Stormont*[21]. The photograph of Figure 5 shows the particular assembly of equipment adopted by the author. The extensive use of the combustion technic necessitated the addition of a convenient mechanical means for controlling both the position of the microelectrode and the temperature of its platinum filament. Special attention must be paid

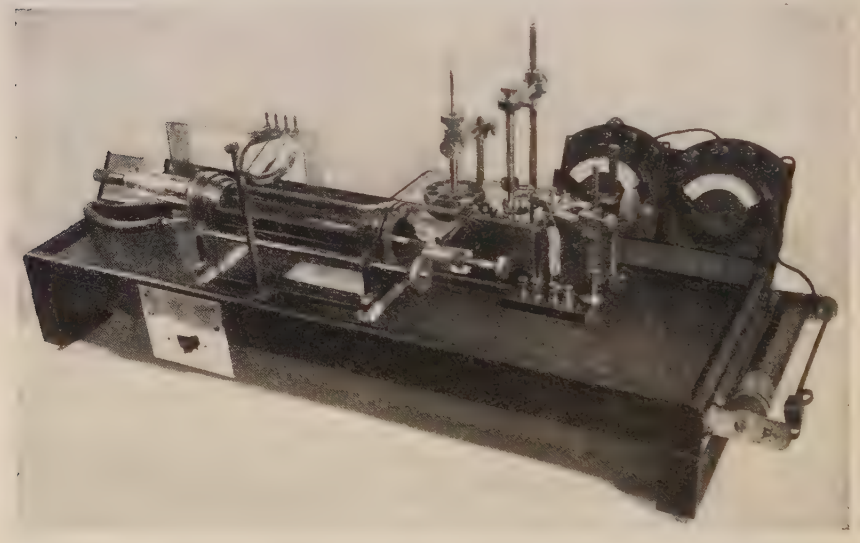


Fig. 5. Buret and Accessory Analytical Equipment. (See also Seevers and Stormont[21].)

to the necessity for introducing the buret tip and all reagents in such a way as to prevent contact with the inside wall of the glass capsules which contain the samples. Carefully machined parts and sighting marks for rapid adjustments have simplified this problem in a practical way.

The electrode for slow combustion is based upon the work of *Blacet, et al.*[18, 19] Certain modifications were adopted as more satisfactory in our hands. The electrode now in use has two 26 gauge platinum wires sealed into a soft glass tube as shown in Figure 6. One is insulated within the tube and the other contacts the mercury bath. A single turn of 0,003 inch platinum wire is electrically welded to these two supports and serves as the actual heating element.

With the buret here described, there is no necessity for compensating the level of the mercury bath and the devices originally used for this purpose[21] have been eliminated.

Reading the buret is done by transillumination. If the light source produces enough heat to alter the temperature of the water around the buret, it may be necessary for maximum accuracy to provide a circulation of water at constant temperature. Although partial compensation for change in temperature is an integral part of the design, fluctuating temperatures will alter the volume of mercury contained in the buret chamber This volume must remain constant during the time interval, ordinarily

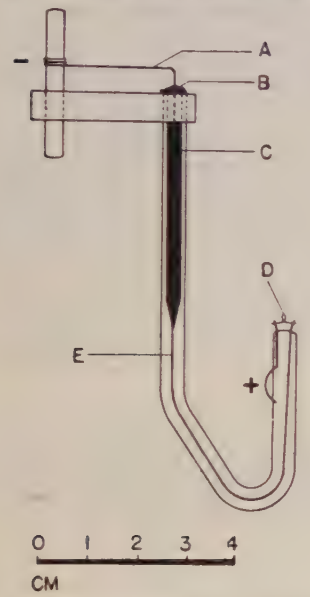


Fig. 6. Microelectrode for Slow Combustion. *A*. Nichrome wire. *B*. Wax seal. C. Mercury junction. *D*. Platinum wire, 0,003 inch diameter. *E*. Plantinum wire, 26 gauge, sealed into soft glass.

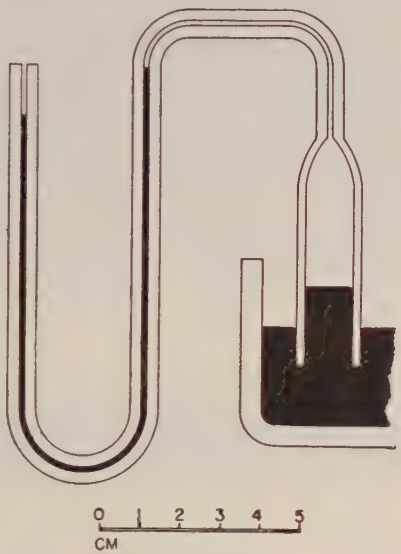


Fig. 7. Gas Reservoir. This simple device provides a convenient means for storing reagents or larger samples over mercury. Gas is removed by applying suction at the open end of the capillary U-tube. In an instant the container is ready for filling with another gas from beneath the surface of the mercury bath.

less than 1 minute, between reading R_1 and R_2. If the temperature of the mercury changes 0,1° C during this interval, an error of 0,02 λ will be introduced in the volume measured.

Small pipettes similar in principle to those described by *Sutton*[22] have been used for transferring samples and reagents.

As shown in Figure 7, special reservoirs over mercury have been used for storage of reagents or samples of larger volume. They possess the advantage of simple filling and emptying. Several similar reservoirs can be used in a single bath of mercury.

Analytical Procedures and Results.

The dry analysis of gases has been adopted with modifications from the work of *Blacet, et al.*[15, 16, 18, 19] Standards for analysis were prepared

by mixing purified gases with dry air in accurately measured proportions. The carbon dioxide used was obtained by vaporizing the solid form under clean, dry mercury. Purified nitrous oxide was prepared by triple distillation and condensation at the temperature of liquid air in a high vacuum system containing helium.

Water Vapor. A bead of phosphorus pentoxide is fused onto a platinum loop, using an electric coil as heat source. Much of the reagent sublimes but some remains. The bead is immediately submerged beneath the surface of a dry bath of mercury.

A fused bead of potassium hydroxide may be used to absorb water in the absence of carbon dioxide. Its principal advantage is greater ease and convenience of preparation.

Carbon Dioxide. A bead of potassium hydroxide fused over an electric heater is allowed to acquire a very thin film of moisture in air before immersion in the mercury bath. This amount of water is essential for rapid and complete reaction with carbon dioxide.

Table III. Carbon Dioxide.
Absorption with Fused Bead of Potassium Hydroxide. (The buret of Seevers[21] was used.)

Date	Trial	Volume Sample	Volume Residual	Volume Change	Carbon Dioxide Found %	Carbon Dioxide Present %
31 Mar.	1	44,81	29,90	14,91	33,2[7]	
	2	44,51	29,71	14,80	33,2[5]	
	3	44,56	29,78	14,78	33,1[7]	
	Av.				33,2[3]	33,33
15 Apr.	1	36,69	25,12	11,57	31,5[3]	
	2	41,64	28,49	13,15	31,5[8]	
	3	37,16	25,39	11,77	31,6[7]	
	Av.				31,5[9]	31,58

Table III shows the results of analysis for carbon dioxide in two standard mixtures, allowing a reaction time of two minutes for each absorption. Agreement within 0,1 per cent of the volume of the sample is indicated.

Oxygen. The possibility with microanalytical techniques of using phosphorus to absorb oxygen was suggested by *Reeve*.[12] Its development was reported by two other groups[15, 20]. It was recommended to fuse the white phosphorus in air at a temperature below the ignition point. Then the fused bead was to be submerged in water, washed in alcohol and ether, and dried in a stream of natural gas[20]. Absorption of oxygen was usually completed after 15 minutes, the end point being indicated by

agreement of successive measurements of the final volume after introducing the phosphorus for successive 5 minute periods[15].

In the hands of the author certain modifications result in simpler handling and faster reaction. Phosphorus in a fresh, active state is fused in a small glass mold under recently boiled hot water. When cooled and resolidified it forms a cylinder, 2—3 mm in diameter and 10—15 mm in length, with a rounded tip, affixed to a supporting stainless-steel wire holder. This molded cylinder presents a relatively large reacting surface.

When not in use, the molded phosphorus is kept active by immersion in water; before use, it is dried. For this purpose, not all types of illuminating gas are satisfactory. Some unsaturated hydrocarbons, which may be present, can inhibit the slow oxidation of phosphorus by oxygen. Under the conditions existing in our laboratory it is preferable to shake vigorously the phosphorus reagent once or twice in air and dip it several times beneath the clean surface of the mercury bath. This process mechanically removes the excess water. The slight amount of moisture remaining serves a useful purpose because traces of water vapor are essential for the slow oxidation of phosphorus by oxygen.

The time required for the reaction can be determined by watching in a darkened room for the cessation of the phosphorescent glow. In our experience, using a small mold of phosphorus for amounts as large as 40 to 50 λ of oxygen in a sample of air, the reaction is completed within 15 to 120 seconds. The gas is usually left in contact with the phosphorus for 30 seconds after the glow has ceased. Under these conditions, reintroducing the phosphorus a second time does not produce any further decrease in volume.

Table IV. Oxygen in Dry Air.
Absorption with Molded White Phosphorus.

Date	Trial	Volume Air	Volume Residual	Volume Change	Oxygen Found %
7 Nov.	1	3898	3081	0817	$20{,}9^5$
	2	4175	3304	0871	$20{,}8^5$
	3	3886	3079	0807	$20{,}7^5$
	4	3408	2692	0716	$21{,}0^0$
	5	4162	3296	0866	$20{,}8^0$
12 Nov.	6	3950	3124^5	0825^5	$20{,}9^0$
	7	4049	3200	0849	$20{,}9^5$
	Av.				$20{,}9^0$

Volumes expressed in micrometer scale units, 1000 = 45,5 λ.

Table IV shows the results of seven consecutive determinations of oxygen in 200 λ samples of air taken from the outdoor atmosphere. The samples were dried with phosphorous pentoxide before analysis. The average value of 20,9⁰ per cent compares favorably with the commonly accepted composition of atmospheric air. Maximum deviations from the average in this series of trials amounted to + 0,10 per cent and — 0,15 per cent.

Table V. Oxygen in Mixtures of Nitrous Oxide and Nitrogen. Absorption with Molded White Phosphorus.

Date	Trial	Volume Sample*	Volume Residual	Volume Change	Oxygen Found** %	Oxygen Present*** %
27 Nov.	1	4558	3908^7	0649^3	$14,2^4$	
	2	3406	2918^7	0487^3	$14,2^9$	
	3	3586^5	3071^5	0515^0	$14,3^6$	
	Av.				14,3	14,26
29 Nov.	1	4548	3960^7	0587^3	$12,9^1$	
	2	4165	3620^3	0544^7	$13,0^8$	
	Av.				13,0	12,91

Volumes expressed in micrometer scale units, 1000 = 45,5 λ.

* After absorption of carbon dioxide.

** Deviation of 0,1 per cent for oxygen represents 0,1% accuracy in volume readings.

*** Calculated from oxygen content of air taken as 20,93%.

Table V shows the results of oxygen determinations in a standard mixture of carbon dioxide, nitrous oxide, and air. The carbon dioxide was first removed by a bead of potassium hydroxide. The theoretical percentages of oxygen in the samples were calculated by assuming the oxygen content of the admixed air to be 20,93 per cent. As indicated by the tabulated data, results agreed within 0,1 per cent of the volume of the sample.

It should be noted that the use of phosphorus to determine oxygen in high concentrations required a preliminary reduction of its partial pressure by dilution with a measured volume of an inert gas. This necessity has not often arisen as a practical problem in our work.

Nitrous Oxide. In an excess of hydrogen, nitrous oxide is reduced quantitatively without significant side reactions, if the process occurs at the hot surface of a platinum wire[26, 18]. After slow combustion the water produced by the reaction may be absorbed by a drying agent, and the change in volume represents directly the volume of nitrous oxide which was present. A current of about 1,3 amperes at 1,0 volt potential has been required to heat the filament to an orange red tem-

perature. The reaction is complete after 2—3 minutes. The electrode, which is constructed as described above, offers the advantages of a simpler means to provide a uniform filament and greater ease of repair in case of damage. Tables VII, VIII, and IX show the proportions of hydrogen and nitrous oxide which have been used.

Commercial hydrogen is not a satisfactory reagent unless it is first exposed to the heated platinum filament to remove traces of oxygen. Table VI shows the extent of this impurity. It is also evident that no significant contraction in volume occurs after the initial heating.

Table VI. Hydrogen Reagent.

Date	Trial	Volume Initial	Volume Residual	Volume Change	Volume Change %
		A. First Heating.			
25 Nov.	1	3741	3728	— 0013	— 0,3[5]
	2	3947	3938	— 0009	— 0,2[5]
26 Nov.	3	4102	4088	— 0014	— 0,3[5]
	4	3885	3870	— 0015	— 0,4
	Av.				— 0,3[5]
		B. Second Heating.			
26 Nov.	1	3923	3920	— 0003	— 0,1
	2	3738	3733	— 0005	— 0,1[5]
	3	4088	4083	— 0005	— 0,1
	4	3870	3870	0000	0,0
	5	4015	4015	0000	0,0
	6	4017	4016	— 0001	0,0
	7	3942	3941	— 0001	0,0
	Av.				— 0,0[5]

Volume expressed in micrometer scale units, 1000 = 45,5 λ.

Table VII shows the data from 13 consecutive analyses on the specially purified preparation of nitrous oxide. The average value shows a deviation of + 0,2 per cent from the theoretical purity and it has not been possible to identify the source of this error. Evidence for suspected side reactions could not be ascertained. The average deviation of the individual trials from the average of all 13 determinations is ± 0,2 per cent. The maximum deviations from the standard value of 100 were + 0,65 per cent and — 0,05 per cent.

Tests of nitrous oxide as supplied in commercial cylinders showed a purity of 98,0 to 98,2 per cent as compared to the values of 98,5 per cent obtained by condensation analysis after the methods prescribed by U. S. P. XII. Data are presented in Table VIII.

Table VII. Nitrous Oxide.
Purified by Triple Distillation at Low Pressure.

Date	Trial	Volume N_2O	Volume H_2	Volume Total	Volume Final	Volume Change	N_2O %
21 Nov.	1	2787	4793	7580	4792	2788	100,0
	2	3088	4124	7212	4117	3095	100,2
	3	3159	3859	7018	3838	3180	$100,6^5$
	4	2257	3927	6184	3917	2267	$100,3^5$
	5	2172	3904	6076	3904	2172	100,0
	6	1903	4197	6100	4197	1903	100,0
25 Nov.	7	1973	3728	5701	3715	1986	$100,6^5$
	8	2212	3938	6150	3926	2224	$100,5^5$
26 Nov.	9	2089	3920	6009	3918	2091	100,1
	10	2086	3733	5819	3728	2091	$100,2^5$
27 Nov.	11	2162	4015	6177	4011	2166	100,2
	12	2145	4016	6161	4011	2150	$100,2^5$
	13	2204	3941	6145	3942	2203	$99,9^5$
	Av.						$100,2^3$
	Av. Deviation						$\pm$ 0,2

Volume expressed in micrometer scale units, 1000 = 45,5 λ.

Table VIII. Nitrous Oxide.
Commercial Cylinder.

Trial	Volume Sample	Volume Hydrogen	Volume Total	Volume Final	Volume Change	Amount N_2O %
1	0,2148	$0,4142^3$	$0,6290^3$	$0,4186^5$	$0,2103^1$	98,0
2	$0,2110^4$	0,4171	$0,6281^4$	0,4210	$0,2071^4$	98,2
3	0,2092	0,3456	0,5548	0,3495	0,2053	98,2

Volumes expressed in micrometer scale units, 1000 = 45,5 λ.

Table IX. Nitrous Oxide.
Mixtures with Oxygen and Nitrogen.

Date	Trial	Volume before Combustion*	Volume Hydrogen	Volume Total	Volume Final	Volume Change	N_2O Pound %	N_2O Present %
29 Nov.	1	3908^7	3729	7637^7	6177	1460^7	$32,0^7$	
	2	2918^7	3185	6103^7	5020^2	1083^5	$31,7^4$	
	3	3071^5	1905^5	4977^0	3838^5	1138^5	$31,7^4$	
	Av.						$31,8^5$	31,78
29 Nov.	1	3960^7	3054	7014^7	5257^7	1757	$38,6^3$	
	2	3620^3	2419^3	6039^6	4437^3	1602^3	$38,4^2$	
	Av.						$38,5^2$	$38,2^1$

Volumes expressed in micrometer scale units, 1000 = 45,5 λ.

* Oxygen previously absorbed with molded phosphorus.

The data summarized in Table IX were obtained to learn whether or not nitrous oxide could be determined accurately in the presence of oxygen.

It is evident that the observation of *Humphrey Davy* is correct: phosphorus does not react significantly with nitrous oxide at room temperature. The analysis of two different standards containing nitrous oxide, 31,78 and 38,2 per cent, respectively, gave results which were less than the actual values by 0,1 and 0,3 per cent of the volume of sample.

Summary.

A careful review of the chemical methods of microanalysis of gases has shown that they have certain inherent characteristics. Certain advantages and also disadvantages in the different technics of these methods have become evident.

The reports of other workers, the difficulties in the use of capillary burets, and the specific problems in the analysis of very small samples of anesthetic gases which contain nitrous oxide have given the impetus to the development of a new buret. This buret makes possible a more reliable control of gas pressure at the moment of measurement. It uses the scale of an exact micrometer in order to establish the distance traversed by a very exact piston in displacing the sample of gas. The effects of capillary forces are reduced but the advantages of mercury as a containing fluid are retained. The instrumental reading error in measurement has been 0,05 λ; one can measure 200 λ with an accuracy of 1 : 2000.

Details of construction and use of this buret have been given. Analytical data have been included to show how this buret can be used in the analysis of gaseous mixtures which contain carbon dioxide, oxygen, nitrous oxide, and nitrogen.

Acknowledgments.

The author performed this work as a Fellow in Anesthesiology of the National Research Council. Gratitude is expressed to Mr. *Robert Hammer*, formerly of the Department of Physics, for preparation of a purified standard of nitrous oxide, and to the Puritan Compressed Gas Corporation, for the use of tested samples of nitrous oxide from their laboratories. Figures 2 and 4 have been redrawn from the originals and are republished here through the courtesy of the Editor of *Analytical Chemistry*.

Zusammenfassung.

Eine kritische Untersuchung der Entwicklung der Mikrogasanalyse, beginnend mit den Arbeiten von *Timiriazeff* und *Krogh*, führte zur Konstruktion einer Gasbürette, die die Vorteile früherer Modelle beibehält und gleichzeitig deren Nachteile zu vermeiden sucht. Außerdem mußten die spezifischen Schwierigkeiten bei der Analyse sehr kleiner Proben von Stickstoffoxydulmischungen wie sie in der Anästhesie vorkommen, berücksichtigt werden.

Die gasvolumetrische Messung in engen Kapillaren hat den Nachteil, daß aus den Absorptionspipetten mitgeführte Verunreinigungen einerseits den verfügbaren freien Raum in der Kapillare verkleinern und anderseits die Oberflächenspannung an den Menisken derart beeinflussen können, daß die genaue Einstellung des Druckes in der gemessenen Gassäule in Frage gestellt wird. Aus diesem Grunde wird in der neuen Bürette das Gas für die Volumsbestimmung in eine verhältnismäßig weite Kapillare gebracht, die nur dort verengt wird, wo sich der Meniskus zur Zeit der Messung befindet. Die Messung erfolgt mit Hilfe eines Stempels, dessen Verschiebung mikrometrisch gemessen werden kann. Die Mikrometerstellung wird abgelesen, wenn die beiden Menisken der Gasblase eine Ringmarke im verengten Teil der Kapillare passieren. Aus der Differenz der Ablesungen und dem Durchmesser des Stempels ergibt sich das Volumen der Gasblase. Zur genauen automatischen Korrektur von während der Verdrängung der Gasblase durch den Stempel auftretenden Druck- und Temperaturschwankungen wird das Thermobarometer-Prinzip von *Zuntz* und *Hempel* benutzt, wobei dafür gesorgt ist, daß die Menisken der abgesperrten Luftprobe und der Gasblase nur durch eine kurze und verhältnismäßig massive Quecksilbersäule getrennt sind. Bei kleinen Gasblasen kann man eine absolute Genauigkeit der Volumsbestimmung von $\pm$ 0,05 λ erreichen. Die Präzision der Bestimmung des Volumens großer Gasblasen (etwa 200 λ) läßt sich jedoch nicht über einen Teil in zweitausend Teilen hinaus steigern.

Die Spitze der Bürette endet in einer kleinen Quecksilberwanne, in der sich auch die Reagenzgläser befinden, die als Absorptionspipetten und Gassammelgefäße dienen. Die Arbeitsweise von *Seevers* und *Stormont*[21], die von *Treadwell*[27] an leicht zugänglicher Stelle beschrieben wurde, wird beim Überführen der Gasblasen von der Bürette in die Pipette und umgekehrt beibehalten.

Die Konstruktion der Bürette und die Arbeitsweise mit derselben sind genau beschrieben. Beleganalysen sind in Tabellen angeführt.

Résumé.

Une étude critique du développement de la microgazométrie depuis les travaux de *Timiriazeff* et *Krogh*, a conduit à la construction d'une burette à gaz, présentant les mêmes avantages que les modèles précédents, tout en réduisant les inconvénients.

De plus, on devait envisager les difficultés spécifiques à l'analyse des échantillons très réduits d'oxyde azoteux en mélanges, comme ceux qui servent en anesthésie.

La mesure gazométrique en capillaire étroit, présente l'inconvénient que les impuretés introduites dans les pipettes capillaires d'absorption réduisent le volume utilisable, et que d'autre part, la tension superficielle au niveau du ménisque peut en être influencée au point que l'établissement de la pression exacte dans la colonne gazeuse à mesurer soit sujet à caution.

Dans la nouvelle burette, le gaz à mesurer, est introduit, pour cette raison dans un capillaire relativement large, retréci seulement là où l'on amène le ménisque au moment de la mesure.

La mesure se fait à l'aide d'un plongeur, dont les déplacements sont appréciés micrométriquement.

La lecture est faite, lorsque les deux ménisques de la bulle gazeuse passent dans la partie retrécie du capillaire en y dessinant chacun un cercle. De la différence des lectures et du diamètre du plongeur se déduit le volume de la bulle gazeuse.

Les corrections précises de température et de pression sont rendues automatiques par l'emploi du thermobaromètre de *Zuntz* et *Hempel*, qui assure la séparation des ménisques des bulles d'air et de gaz au moyen d'une colonne de mercure relativement importante. La précision absolue dans la détermination de petits volumes gazeux atteint $\pm$ 0,05 λ; celle dans la détermination des volumes plus grands (environ 200 λ) ne descend pas au-dessous d'une partie pour 2000.

La pointe de la burette aboutit dans un petit réservoir à mercure, dans lequel se trouve aussi un tube à réaction servant de pipette d'absorption et de réservoir à gaz.

Le mode opératoire de *Scevers* et *Stormont*[21], décrit par *Treadwell*[27], est maintenu par déplacement de la bulle gazeuse de la burette à la pipette et inversement.

La construction de la burette et le mode opératoire sont décrits avec précision. Les analyses de références sont données en tableaux.

Bibliography.

[1] *Timiriazeff, C.*, Annal. d. sc. natur., series 7, Botanique **2**, 111—113 (1885).
[2] *Krogh, A.*, Skand. Arch. Physiol. **20**, 279 (1908).
[3] *Krogh, A.*, Skand. Arch. Physiol. **25**, 183 (1911).
[4] *Krogh, A.*, Skand. Arch. Physiol. **29**, 29 (1913).
[5] *Schmit-Jensen, H. O.*, Biochemic. J. **14**, 4 (1920).
[6] *Campbell, J. A.* and *H. J. Taylor*, J. Physiol. **84**, 219 (1935).
[7] *Dirken, M. N. J.* and *H. Heemstra*, Quart. J. of Exper. Physiol. **34**, 181 (1948).
[8] *Langmuir, I.*, J. Amer. Chem. Soc. **34**, 1310 (1912).
[9] *Guye, Ph. A.* and *F. E. E. Germann*, J. chim. phys. **14**, 194 (1916).
[10] *Ryder, H. M.*, J. Amer. Chem. Soc. **40**, 1656 (1918).
[11] *Prescott, C. H.*, J. Amer. Chem. Soc. **50**, 3237 (1928).
[12] *Reeve, L.*, J. Chem. Soc. **125**, 1946 (1924).
[13] *Christiansen, J. A.*, J. Amer. Chem. Soc. **47**, 109 (1925).
[14] *Christiansen, J. A.* und *J. R. Huffman*, Z. analyt. Chem. **80**, 435 (1930).
[15] *Blacet, F. E.* and *P. A. Leighton*, Ind. Engng. Chem., Analyt. Ed. **3**, 266 (1931).
[16] *Blacet, F. E., G. D. MacDonald* and *P. A. Leighton*, Ind. Engng. Chem., Analyt. Ed. **5**, 272 (1933).
[17] *Blacet, F. E.* and *G. D. MacDonald*, Ind. Engng. Chem., Analyt. Ed. **6**, 334 (1934).
[18] *Blacet, F. E.* & *D. H. Volman*, Ind. Engng. Chem., Analyt. Ed. **9**, 44 (1937).
[19] *Blacet, F. E., A. L. Sellers* and *W. J. Blaedel*, Ind. Engng. Chem., Analyt. Ed. **12**, 356 (1940).
[20] *Swearingen, J. S., O. Gerbes* and *E. W. Ellis*, Ind. Engng. Chem., Analyt. Ed. **5**, 369 (1933).
[21] *Scevers, M. H.* and *R. T. Stormont*, Ind. Engng. Chem., Analyt. Ed. **9**, 39 (1937).
[22] *Sutton, T. C.*, J. Scient. Instr. **15**, 133 (1938).
[23] *Scholander, P. F*, Science **95**, 177 (1942).
[24] *Scholander, P. F.*, J. Biol. Chem. **167**, 235 (1947).
[25] *Burke, S. S.*, Analyt. Chemistry. **21**, 633 (1949).
[26] *Boothby, W. M.* and *I. Sandiford*, Amer. J. Physiol. **37**, 371 (1915).
[27] *Treadwell, W. D.*, Tabellen und Vorschriften zur Quantitativen Analyse, Franz Deuticke, Leipzig und Wien, 1938.

Analytical Laboratories of Fordham University, New York, N. Y.

Versene Used as a Spot Reagent for Gold.

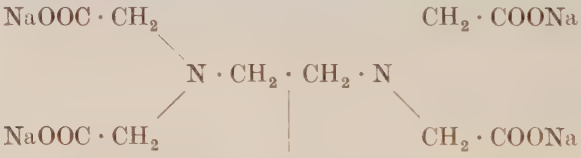
By

Walter A. Hynes,* Leo K. Yanowski and **J. E. Ransford.**

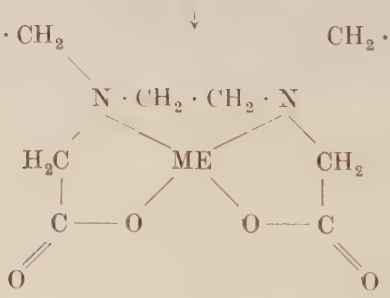
(Received February 6, 1950.)

Some detergents, e. g. Versene, remove metallic ions, such as Ca, Mg, etc. from water by forming soluble chelates, thus

Versene



Complex formed with metallic ion



It was considered possible that such an organic compound might form complexes with test solutions of cations and anions in acidic, basic or neutral media which could have properties such as color, crystalline

* Dr. *Hynes*, for many years a contributor to "Mikrochemie", died on August 22, 1949 after a brief illness. The work reported here was begun under his inspiration, and concluded with the aid and direction of his colleague, Dr. *Yanowski*.

structure, etc. that might prove useful in detecting the presence of such ions by means of spot tests.

Tergitol 7, which has the formula,

$$C_4H_9CH\,(C_2H_5)_2C_2H_4CHC_2H_4CH\,(C_2H_5)_2$$

$$SO_4Na$$

and Solvadine K which is described in the Ciba Company's specification data as a "neutral sodium salt of a complex condensed organic acid" were also included in the study since, because of their polarity, their absorptive properties[1] might produce phenomena useful in spot analysis.

Experimental Part.

The above mentioned organic compounds[2] were used in the form of solutions as follows,

Versene as the undiluted solution of commerce having a p_H of 10,92;

Solvadine K as a 2 per cent solution of the solid substance which had a p_H of 6,66; and

Tergitol 7 as the undiluted solution of commerce having a p_H of 8,40.

Depending on need, these solutions were made acid or alkaline by adding appropriate amounts of 4 N hydrochloric acid or ammonia. One volume (drop) of the Versene solution required two volumes of the acid to become acidic (p_H less than 1) and one volume of the acid to become almost neutral (p_H 6,43). One volume of the Solvadine K solution needed two volume of acid to give it a p_H of less than 1 or one volume of the ammonia to make it alkaline (p_H 11,40). The Tergitol 7 solution became acidic with four volumes of acid (p_H less than 1) and with two volumes of the ammonia it acquired a p_H of 11,13.

The preliminary tests were performed on spot plates. Cations and anions were treated with each reagent in acid, neutral, and alkaline solution, and considerable time was allowed for tests to develop. If any phenomenon which could have been utilized for a spot test was noted, the test was repeated in a test tube as well as on filter paper. In most instances, the spot papers were dried, and the tests for gold with the use of Versene were even exposed to sunlight for several hours. Test tube tests were kept under observation for 12 hours and more; the gold test with Versene was followed under the microscope for a like time interval.

Versene produced brown spots with solutions of iron and manganese. It was assumed that they were due to precipitates of the hydrated oxides and further investigation was not considered necessary. In addition, Versene produced a coloration with gold, which appeared useful as a spot test. Neither Versene nor the other two compounds gave any visible

reactions with the following ions: aluminium, ammonium, antimony, arsenic, barium, beryllium, bismuth, calcium, cadmium, cobalt, chromium, copper, iron, gold, lanthanum, lead, magnesium, manganese, mercury (I and II), nickel, palladium, potassium, rubidium, silver. sodium, strontium, thallium, tin, uranate, zinc, zirconium, nor with bicarbonate, borate, bromide, carbonate, chlorate, chloride, cyanide, fluoride, iodate, iodide, molybdate, nitrate, phosphate, selenate, silicate, sulfate, persulfate, sulfide, tellurate, thiosulfate, or tungstate.

The gold test with Versene seems to be based on the reduction of the metal. The test requires about five minutes for development. With 1 per cent gold solution a purple ring which fades out to violet in the center is produced on *Whatman* filter paper No. 2. The spot is laminated so as to give the appearance of a section of kidney. A ten times more dilute gold solution gave a similar spot of definitely violet color. These colorations do not fade on exposure to sunlight for several hours. When the gold solution was first added to the paper and the spot then treated with the Versene solution, the presence of other cations, including cobalt, iron, and manganese, did not interfere with the test for gold. The appearance of the test was unaltered by the presence of other ions.

Summary.

Empirical trials were performed to test the suitability of three detergents, Versene, Tergitol 7, and Solvadine K as reagents in spot analysis. Versene gives a specific test for gold, which was found quite reliable and simpler than most of the other spot tests described.[3, 4, 5, 6] When working with large drops on spot paper, the purple to violet spot is still obtained with 50 γ gold; limiting concentration = 1 : 1000.

Zusammenfassung.

Die Eignung dreier Dispersionsmittel, nämlich *Versene*, *Tergitol 7* und *Solvadine K*, als Reagenzien in der Tüpfelanalyse wurde durch Versuche geprüft. Es wurde gefunden, daß *Versene* ein gut spezifisches Reagens für Gold ist, dessen Verwendung verläßlicher und einfacher ist als die meisten anderen für Gold empfohlenen Proben. Wenn man mit großen Tropfen (0,05 ml) auf Tüpfelpapier arbeitet, geben noch 50 γ Gold die charakteristische blaurote bis violette Färbung. Die Grenzkonzentration ist 1 : 1000.

Résumé.

La spécificité de trois milieux de dispersion pour l'analyse à la touche a été étudiée et confirmée. Il s'agit du *Versene*, du *Tergitol* 7 et de la *Solvadine K*. Le Versene est un bon réactif spécifique de l'or. Son emploi est plus sûr et plus simple que celui de la plupart des autres réactifs recommandés dans le cas de l'or. De grosses gouttes (0,05 ml) déposées sur papier à touches donnent encore la coloration rouge-bleue à violette caractéristique pour 50 gammas d'or. Le limite de dilution est 1 : 1000.

Literature.

[1] *F. Feigl*, Specific and Special Reactions. Elsevier Book Company, New York, N. Y., 1940, p. 95.

[2] For supplying the reagents used in this work we are indebted to several companies, to be specific, to the Bersworth Chemical Company, Framingham, Mass, for the Versene; to the Ciba Company, Inc., New York 14, N. Y., for the Solvadine K; and to the Carbide and Carbon Corporation, New York 17, N. Y., for the Tergitol 7.

[3] *F. Feigl*, Spot Tests, 3rd ed. Elsevier Book Company, New York, N. Y., 1946, p. 100.

[4] *F. Feigl*, Specific, Selective, Sensitive Reactions. Academic Press, New York, N. Y., 1949, p. 659.

[5] *Foster Dee Snell* & *F. M. Biffen*, Commercial Methods of Analysis. McGraw-Hill Book Company, New York, N. Y., 1944, p. 96.

[6] *Welcher*, Organic Analytical Reagents, 4 vols., D. D. Van Nostrand, New York, N. Y., 1947—48.

Aus dem Galenischen Institut der Universität Istanbul.

Kleine mikrochemische Mitteilungen.

Von

L. Rosenthaler.

Mit 4 Abbildungen.

(Eingelangt am 7. Februar 1950.)

1. Mikrosublimation auf dem Wasserbad.

Von einigen Stoffen ist bereits bekannt, daß sie sich auf dem Wasserbad sublimieren lassen. Da das Brenzcatechin dazu gehört, versuchte ich, ob sich auch dessen Isomere Resorzin und Hydrochinon ebenso sublimieren lassen. Da dies der Fall war, wurde die Untersuchung weiter ausgedehnt. Es sublimieren auf dem Wasserbad, obgleich zum Teil langsam, folgende Stoffe:

Naphthalin, Kampfer, Jodoform, α- und β-Naphthol, Orzin, Pyrogallol, Oxalsäure, Benzoesäure, Salicylsäure, α- und β-Nitrophenol, Nitroso-β-Naphthol, p-Oxybenzoesäuremethylester, Salazetol, Hexamethylentetramin, Acetanilid, Urethan, Sulfonal, Trional.

Bemerkenswert ist, daß die Form der Kristalle des Hexamethylentetramin-Sublimats identisch ist mit der von *F. Ludy*[1] bei 120° und 20 mm Hg erhaltenen und mit der Form, die ich in dem von der Chemischen Fabrik *Schering* hergestellten Präparat beobachtete.[2]

Die Sublimationen auf dem Wasserbad wurden in denkbar einfachster Art ausgeführt. Als Wasserbad diente ein Wasser enthaltendes Becherglas; die der Untersuchung unterworfenen Stoffe befanden sich in einem Mikroschälchen. Die Sublimate wurden auf der konkaven Seite eines Uhrgläschens aufgefangen, dessen konvexe Seite mit einem Tropfen Wasser gekühlt wurde. Man kann sie natürlich auch auf einem Deckglas auffangen.

2. Zum Nachweis von Aspirin, Salicylsäure, Gallussäure und Benzoesäure.

Übergießt man auf dem Objektträger ein Kriställchen Aspirin mit einem Tropfen einer gesättigten Lösung von Silberacetat, so entstehen

an dem Kriställchen sofort Nadelbüschel (Abb. 1). Mit einer Silbernitratlösung tritt diese Reaktion nicht ein. Dagegen gibt letztere mit Salicylsäure langsam kleine Prismen, die am Rande der Salicylsäurekristalle zu beobachten sind. Charakteristischer ist die Reaktion der Silbernitratlösung mit Gallussäure: es entstehen recht rasch kleine

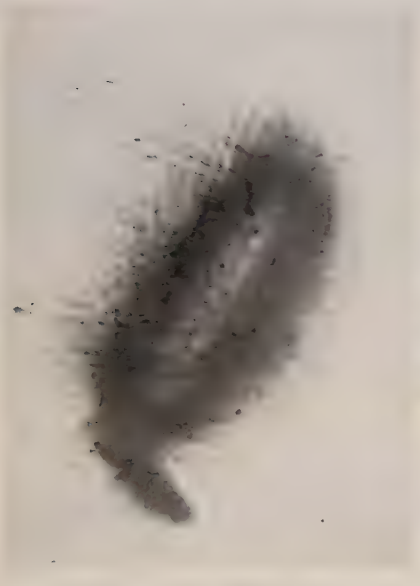


Abb. 1. Aspirin + Silberacetat.

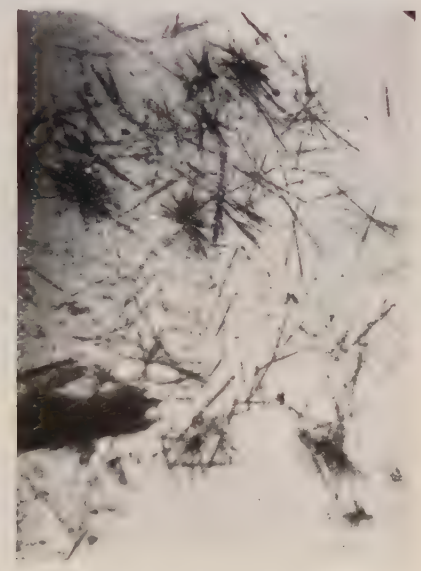


Abb. 2. Gallussäure + Silbernitrat.

Büschel von Nadeln (Abb. 2), die sich allmählich schwärzen und schließlich verschwinden. Benzoesäure gibt mit der Lösung des Silberacetats, nicht mit der des Nitrats, allmählich Platten und Stäbe.

3. Organoide Reaktionsprodukte.

Reaktionsprodukte, deren Formen pflanzlichen oder tierischen Organen oder gar Organismen gleichen oder ähneln, sind wiederholt beobachtet worden. Auch der Verfasser hat einmal in dieser Zeitschrift[3] über derartige Reaktionsprodukte berichtet, die sich aus Cinchona-Alkaloiden oder Emetin und β-Anthrachinonmonosulfosäure bildeten. Es mag dahingestellt sein, inwieweit derartige Reaktionen als Modelle für die Entstehung der völlig anders zusammengesetzten analogen Formen des Pflanzen- und Tierreiches dienen können. Jedenfalls haben sie einen analytischen Wert. Deshalb sollen einige neue Beobachtungen über derartige Reaktionen hier mitgeteilt werden.

A. *Saccharin-Natrium* bildet mit einer gesättigten Lösung von Mercuriacetat Schläuche (Abb. 3), die entweder leer sind oder nur wenige dunkle Körnchen enthalten und deshalb hell erscheinen, oder aber dicht mit solchen Körnchen erfüllt sind und deswegen dunkel erscheinen. Es kommt auch vor, daß ein zunächst leerer Schlauch durch eine nachrückende Welle von Körnchen ausgefüllt wird. Die Körnchen können aus dem Schlauch austreten und außerhalb desselben Kristallwarzen

Abb. 3. Saccharin-Natrium + Mercuriacetat, 1. Phase.

Abb. 4. Saccharin-Natrium + Mercuriacetat, Schlußphase.

bilden. Häufiger ist es, daß die Warzen sich innerhalb des Schlauches bilden und dieser unter Zurücklassung der Warzen völlig verschwindet (Abb. 4). Die körnchenfreien Schläuche können erhalten bleiben. Im Endstadium können auch szepter- und spießförmige Kristalle auftreten.

Die Reaktion ist eine mikrochemische, da selbst die kleinsten, auf der analytischen Waage unwägbaren Stäubchen Schläuche mit der Mercuriacetatlösung bilden. Diese mit sehr wenig Substanz gebildeten Schläuche können bald wieder verschwinden.

Saccharin-Natrium bildet außerdem Schläuche mit einer Lösung von Mercurinitrat. Sie sind zum Teil verzweigt und entweder leer oder sie enthalten Körnchen. Zuletzt bilden sich in den Präparaten Büschel feiner Nadeln.

B. *Veronal-Natrium* bildet mit der Mercuriacetatlösung Schläuche, die sehr feine Körnchen enthalten.

C. *Luminal-Natrium* bildet körnchenhaltige Schläuche mit den gesättigten Lösungen von Mercuronitrat, Bleiacetat und Silberacetat. Mit den Lösungen von Mercuriacetat, Mercurinitrat, Cupriacetat und mit Bleiessig bildet Luminal-Natrium Blasen. Die mit Cupriacetat entstandenen Blasen verwandeln sich in Büschel sehr feiner, verzweigter Nadeln.

D. *Theobromin-Natrium* bildet mit der Mercuriacetatlösung Schläuche mit blasenartigen, bald wieder verschwindenden Enden. Mit Silberacetatlösung entstehen vereinzelte, rasch wieder verschwindende Schläuche.

In allen diesen Fällen entstehen die organoiden Reaktionsprodukte nur mit den festen Natriumverbindungen, nicht mit deren Lösungen und auch nicht mit freiem Saccharin, Veronal, Luminal und Theobromin.

Herrn Assistenten Dr. *Turhan Baytop* habe ich für die Anfertigung der Photographien zu danken.

Zusammenfassung.

Die Sublimation auf dem Wasserbad wurde bei einer Reihe von organischen Substanzen als zweckmäßiges und einfaches Reinigungsverfahren erkannt.

Das Verhalten von Aspirin, Salicylsäure, Gallussäure und Benzoesäure gegenüber Silbersalzlösungen wurde als charakteristisch erkannt und beschrieben.

Die Natriumsalze von Saccharin, Veronal, Luminal und Theobromin bilden mit Mercuriacetat bzw. Mercuro-, Blei- oder Silbersalzen eigentümliche, den Formen pflanzlicher oder tierischer Organe ähnliche Reaktionsprodukte, wenn sie in festem Zustand mit Lösungen dieser Salze in Berührung gebracht werden. Das Auftreten solcher Produkte ist analytisch verwertbar.

Summary.

Sublimation on the water bath has been found the most expedient and simplest method of purifying a number of organic substances.

The behavior of aspirin (acetylsalicylic acid), salicylic acid, gallic acid and benzoic acid toward silver salt solutions was found to be characteristic and described.

When the solid sodium salts of saccharin, veronal, luminal and theobromine are brought in contact with solutions of mercuric acetate, or mercurous, lead, and silver salts, the reaction products take the form of vegetable or animal organs. The appearance of such products can be applied analytically.

Résumé.

Le procédé de sublimation au bain-marie est reconnu comme un moyen simple et efficace de purification d'un certain nombre de substances organiques.

Le comportement de l'aspirine (acid acétylsalicylique), des acides salicylique, gallique et benzoïque, à l'égard de la solution de nitrate d'argent, est décrit et reconnu comme caractéristique. Les sels de sodium de la saccharine, du veronal, du luminal, de la théobromine forment avec l'acétate mercurique et mercureux, les sels de plomb ou d'argent, des sels caractéristiques. L'on obtient également ces sels caractéristiques lorsque des éléments solides d'organes animaux ou végétaux sont mis en contact avec la solution des sels en question.

L'apparition de tels produits est utilisable du point de vue analytique.

Literatur.

[1] Pharmaceutica Acta Helvetiae **24**, 16 (1949).
[2] Apoth.-Ztg. **43**, 653 (1928).
[3] Mikrochem. **3**, 80 (1925).

Aus dem medizinisch-chemischen Institut der Universität Bern.

Oxydimetrische Titration mit Kalium-cupri-3-perjodat und Tellurat. Bestimmung von Zucker in Blut und Urin.

Von

G. Beck.

(Eingelangt am 8. Februar 1950.)

Bei der Bestimmung von Glykose für klinische Zwecke verwendet man meistens Salze von Schwermetallen mit mehreren Valenzstufen, wobei durch den Zucker in alkalischer Lösung in der Siedehitze eine Reduktion von der höheren zur niedrigeren Wertigkeit erfolgt, sei es, daß nach den Verfahren von *Hagedorn-Jensen*[1], *Cole*, *Fehling*, *Benedikt* u. a. Ferricyanid zu Ferrocyanid oder Cupri- zu Cuprosalzen reduziert werden. Nun ist von *Malatesta* gezeigt worden[2], daß das Kupfer in gewissen Perjodaten und Telluraten dreiwertig auftreten kann. Diese Salze haben natürlich ein höheres Oxydationspotential als Cupri-(II)-verbindungen, was sich daran zeigt, daß sie Glykose in alkalischer Lösung bereits in der Kälte oxydieren. Die analogen Nickelverbindungen werden etwas langsamer reduziert, rasch natürlich in der Wärme. Diese Eigenschaften gestatten, die übliche Zuckerbestimmung nach *Hagedorn-Jensen* wesentlich einfacher und schneller zu gestalten.

Für die Zuckerbestimmung wird 0,1 ml Blut wie nach dem Verfahren von *Hagedorn-Jensen* mit 5 ml 0,45%iger Zinksulfatlösung und 1 ml *n* 10 Natronlauge 3 Minuten gekocht und durch wenig Watte in ein kleines Kölbchen filtriert. Nach dem Auswaschen gibt man 3 bis 4 Plätzchen KOH puriss. p. a. hinzu und titriert mit einer bekannten Lösung von $K_7[Cu(JO_6)_2]$ in der Kälte. Die ersten Anteile der dunkelbraunschwarzen Lösung werden rasch entfärbt und es bilden sich die tiefblauen löslichen Kupferkomplexe der Kohlehydrate. Gegen das Ende der Titration verläuft der Umschlag der grünen Mischfarbe nach Blau etwas langsamer. Man fügt solange Titrierlösung hinzu, bis eine schwach grünliche Tönung der ursprünglich blauen Flüssigkeit während einer $^1/_2$ Minute bestehen bleibt. Der Farbumschlag am Ende ist sehr scharf,

da die Cupri-3-perjodatlösung ganz dunkel gefärbt ist; weniger als 0,005 ml einer Titrierflüssigkeit, von der 1 ml 0,5 mg Glykose entspricht, vermögen 5 ml der blauen Lösung noch deutlich eine grünliche Tönung zu verleihen. Dies entspricht einer Nachweisgrenze von 3 γ Glykose. Die Fehlerquellen scheinen ungefähr die gleichen zu sein wie bei der *Hagedorn-Jensen*schen Methode, da man hier zwar mit einem stärker oxydierenden Agens, dafür aber in der Kälte arbeitet. Harnsäure und Ammoniak werden in der Kälte langsam oxydiert, Harnstoff erst in der Hitze rasch, Aminosäuren in der Kälte ziemlich langsam. Dies ist wahrscheinlich die Ursache des langsamen Nachoxydierens nach der Oxydation des Zuckers im Serum. Die neue Methode hat erstens den Vorteil, rascher zum Ziel zu führen als die Methode von *Hagedorn-Jensen*, da man nach dem Enteiweißen sofort titrieren kann, zweitens braucht man weniger Reagenzien, nämlich nur KOH und die Titrierlösung, während man bei der anderen Methode Kaliumferricyanid, 2,12%ige Sodalösung, Essigsäure (3%ig), Kaliumjodid, Zinksulfat-Natriumchlorid, Stärke und Thiosulfat benötigt. Die neue Methode bedeutet daher Material- und Zeitersparnis.

Das Reagens wird hergestellt durch Lösen von 2 Teilen KJO_4 und 1 Teil $CuSO_4 \cdot 5$ aq in Wasser, Versetzen mit 10 Teilen KOH (nicht mit NaOH, da sonst ein schwerlösliches Salz ausfällt) und Aufkochen mit $^1/_2$ Teil $K_2S_2O_8$, bis die Lösung tief dunkelbraunschwarz geworden ist. Man zentrifugiert ab und stellt gegen eine bekannte Glykoselösung ein. Für die Herstellung kann an Stelle von Perjodat das billigere Kaliumjodat verwendet werden, man nimmt dann aber entsprechend mehr Persulfat zur Oxydation. Für die Darstellung des Kalium-cupri-3-tellurats braucht man auch nicht vom Tellurat auszugehen. Man löst Tellurdioxyd oder Tellurit in Kalilauge, versetzt mit Kupfersulfat und oxydiert mit Persulfat zum Cupri-3-tellurat. Die Lösungen halten sich mehrere Tage unverändert.

Es wurde untersucht, wieviele Atome Kupfer von einem Molekül Zucker reduziert werden. Dazu wurden 0,230 g KJO_4, 0,125 g $CuSO_4 \cdot 5$ aq, 0,140 g $K_2S_2O_8$ und 0,8 g KOH mit 30 ccm Wasser gekocht, bis eine klare braune Lösung entstanden war; dann wurde abgekühlt und auf 50 ml aufgefüllt. Diese Lösung ist in bezug auf Kupfer $^1/_{100}$-molar. Andererseits wurde eine $^1/_{100}$-molare Glykoselösung durch Auflösen von 90 mg Zucker in 50 ml Wasser hergestellt. Davon brauchten 0,2 ml bei der Titration im Mittel 1,62 ml Kupferlösung, d. h. ein Molekül Zucker reduziert 8 Atome Kupfer vom drei- zum zweiwertigen Zustand, entsprechend 4 Atomen Sauerstoff.

In der folgenden Tabelle 1 sind die Werte, die nach der Methode von *Hagedorn-Jensen* und nach der hier beschriebenen gefunden wurden, zusammengestellt.

Tabelle I.

Blutprobe Nr.	mg % Glukose		
	gef. nach *Hagedorn-Jensen*	gef. mittels Cupri-3-Perjodat	Δ
1	101	100	— 1
2	94	91	— 3
3	91	87	— 4
4	191	190	— 1
5	308	310	+ 2
5	318	330	+ 12
5	141	165	+ 24
5	155	180	+ 25
6	180	185	+ 5
6	104	122	+ 18
6	127	120	— 7
6	121	137	+ 16
7	119	107	— 12
7	124	130	+ 6
7	96	107	+ 11
7	100	115	+ 15
8	92	88	— 4
9	105	104	— 1

Die Blutproben 5, 6 und 7 stammen von Zuckerkranken, die der Insulinbehandlung unterzogen wurden. Die Bestimmungen wurden von Laborantinnen ausgeführt und zeigen bei der Methode von *Hagedorn-Jensen* niedrigere Werte, während bei den hier ausgeführten Analysen 1 bis 4 gerade das Gegenteil der Fall ist. Auf die Ursache dieser Divergenzen werden wir bei der Besprechung der Fehlerquellen noch zurückkommen. Der Titer der Cupri-3-perjodatlösung war so eingestellt, daß 1 ml 0,5 mg Glykose entsprach. Bei Blutproben mit weniger als 100 mg% Glykose empfiehlt es sich, 0,2 ml Blut zu verarbeiten oder die Titrierlösung zu verdünnen.

Die Kupfer-3-perjodatlösung kann auch zur Bestimmung des Zuckers im Urin verwendet werden. Dies hat gegenüber dem Verfahren nach *Cole* den Vorteil, daß die Lösungen nicht zum Sieden erhitzt werden müssen und daß sie durch den Luftsauerstoff nicht verändert werden, wodurch sich die Methode von *Cole* etwas heikel gestaltet. Der Urin wird wie üblich entfärbt, filtriert und bei Gehalten bis 1% Zucker im Verhältnis 1 : 10 verdünnt, bei 5% und mehr imVerhältnis 1 : 50. Je nach dem Zuckergehalt nimmt man 0,2 bis 0,3 ml, fügt 30 ml Wasser und 3 Plätzchen KOH puriss. p. a. hinzu und titriert mit Kupfer-3-perjodat, bis die bald blau werdende Lösung eine leicht grünliche Tönung während einer Minute beibehält. Die Tabelle II gibt eine Gegenüberstellung der Werte, die nach *Cole* mit Ferricyanid und Natronlauge mit

Methylenblau als Indikator und nach der hier beschriebenen Methode erhalten wurden.

Tabelle II.

Urinprobe Nr.	% Glukose		
	gef. nach *Cole*	gef. mittels Cupri-3-Perjodat	Δ
1		0,97	
2	0,09	0,2	0,11
2a		0,11	
3	9,8	9,0	— 0,8
4	9,8	9,4	— 0,4
5	8,4	8,7	+ 0,3
6	8,4	8,3	— 0,1
7	11,7	11,7	0,0
7		11,7	0,0
8	11,4	11,7	+ 0,3

Dem Urin Nr. 1 wurde 1% Glykose zugesetzt, dem Urin Nr. 2 0,09%. Hier fällt das Resultat um mehr als 100% zu hoch aus, da die Menge des Ammoniaks im Urin hier prozentual ins Gewicht fällt. Nach 3 Minuten Kochen zum Vertreiben des Ammoniaks wurden noch 0,11% gefunden. Bei den Urinen Nr. 2 bis 8 von alloxandiabetischen Ratten lieferte die neue Methode im allgemeinen etwas tiefere Resultate, als die von *Cole*. Dies mag damit zusammenhängen, daß bei der Oxydation mit alkalischem Ferricyanid Glukuronsäurederivate gespalten und oxydiert werden, während dies bei der Oxydation mit Cupri-3-perjodat in der Kälte nicht der Fall ist.

Fehlerquellen.

Da das Kaliumcupri-3-perjodat ein sehr energisches Oxydationsmittel ist, werden natürlich viele neben dem Zucker im Blut vorkommende organische Substanzen ebenfalls oxydiert. Die meisten werden allerdings durch das Kochen mit Zinksulfat-Natronlauge entfernt, das Glutathion nach *Fujita* und *Iwatake*[3] nur teilweise. Die reine Lösung des Reagens, die nur wenig überschüssiges Kaliumhydroxyd enthält, oxydiert viele dieser Substanzen nur langsam. Fügt man aber mehr Kaliumhydroxyd hinzu, wie das für die Zuckerbestimmung erforderlich ist, so werden auch die anderen Verbindungen rascher oxydiert. Urate reduzieren schon in der Kälte ziemlich rasch, und zwar werden auf ein Molekül 3 Atome Cu^{III} reduziert. Die Reaktion muß gegen das Ende hin durch Erwärmen beschleunigt werden. Eine weitere Reduktion findet in merklichem Maße erst im Verlauf von längerer Zeit statt. Cystein wird natürlich sofort oxydiert, wobei die Lösung eine rötlichbraune Färbung annimmt, während Cystin

langsam blau färbt. Aminosäuren reduzieren in der Kälte sehr langsam, und zwar um so langsamer, je höher das Molekulargewicht ist. Beim Glykokoll wurden in der Siedehitze auf zwei Moleküle 6 Cu^{III} verbraucht, wahrscheinlich nach dem Umsatz: $2\,H_2NCH_2COOH + 3\,O = 2\,HOCH_2COOH + + N_2 + H_2O$. Eine weitere Reduktion erfolgt auch in der Hitze nur außerordentlich langsam. Kreatin wird viel langsamer angegriffen als Kreatinin. Harnstoff wird erst in der Hitze rasch oxydiert, ebenso Cholesterol. Die Anwesenheit von Spuren dieser Stoffe im Zinkhydroxydfiltrat des Blutes ist die Ursache, daß nach der Oxydation des Zuckers eine langsame Nachoxydation erfolgt. Da der größte Teil davon entfernt ist und da sie mengenmäßig gegenüber dem Zucker zurückstehen, so stören sie wenig, wenn man den Endpunkt der Titration so wählt, daß die grünliche Tönung eine $^1/_2$ Minute bestehen bleibt. Das Kaliumnickel-6-perjodat $K[Ni(JO_6)]$ eignet sich weniger für die Titration, da es in der Kälte langsamer mit Glykose reagiert als das Kupfersalz. Dagegen reagiert das Silbersalz $K_7[Ag^{III}(JO_6)_2]$ rasch mit Zucker, es fallen aber dunkle Reaktionsprodukte aus.

Zusammenfassung.

Es wird eine Methode zur raschen Bestimmung der Glykose im Blut und im Urin beschrieben. Vom Blut werden 0,1 bis 0,2 ml nach der Methode von *Hagedorn-Jensen* mit Zinksulfat-Natronlauge enteiweißt, und das Filtrat mit einer Lösung von $K_7[Cu^{III}(JO_6)_2]$ titriert. Der Urin wird entfärbt und nach dem Filtrieren wie oben titriert.

Summary.

A method for the rapid determination of glucose in blood and urine is described. The *Hagedorn-Jensen* method is used to remove the protein from 0,1 to 0,2 ml of blood. The filtrate is then titrated with a solution of potassium-copper-3-periodate, $K_7[Cu^{III}(JO_6)_2]$. The urine is decolorized, filtered, and then titrated as above.

Résumé.

Une méthode rapide de dosage de glucose dans le sang et l'urine est décrite. Selon la technique de *Hagedorn-Jensen* l'albumine est enlevée par la solution sulfate de zinc – soude caustique en travaillant sur 0,1 à 0,2 ml de sang. Le filtrat est titré par une solution de periodate de potassium et de cuivre^{3+} $K_7[Cu^{III}(JO_6)_2]$. L'urine est décolorée, et, après filtration, titrée comme plus haut.

Literatur.

[1] *H. C. Hagedorn* u. *B. N. Jensen*, Biochem. Z. **135**, 48 (1923).
[2] *L. Malatesta*, Gazz. chim. ital. **71**, 467, 580 (1941).
[3] *A. Fujita* u. *D. Iwatake*, Biochem. Z. **242**, 43 (1931).

Institute of Medical Chemistry, University of Uppsala, Sweden.

A New Method for the Determination of Sulphur.

(Preliminary Report.)

By

W. Kirsten.

With 1 figure.

(Received February 8, 1950.)

A method for the determination of sulphur has been evolved based on the following procedure (cf. Figure). The compound to be analyzed is burnt in a stream of oxygen in the ordinary manner. After passing through a capillary the combustion gases meet a stream of hydrogen. The com-

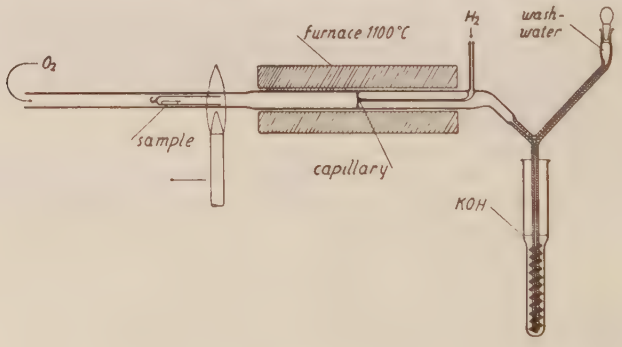


Abb. 1.

bustion tube is made of quartz and mounted inside a furnace at 1100° C, and in the hydrogen-oxygen flame the sulphur oxides present in the combustion gases are reduced to hydrogen sulfide. A small amount of elementary sulphur is also formed. The reduction products are absorbed in strong alkali where sulphide and some polysulphide are formed. These are determined oxidimetrically with hypochlorite. Several organic and inorganic compounds including barium sulphate have been analyzed.

Inorganic substances are powdered and covered with a layer of phosphorus pentoxide. On heating the phosphorus pentoxide expels the sulphur from every form of combination. The reduction is carried out in the same way as with organic compounds. The analyses are generally low by about 2%, calculated on the quantity of sulphur present, which is caused by the fact already mentioned that a small part of the sulphur oxides is reduced to elementary sulphur. During the titration this part is only oxydized from S to SO_4. As this error, which is smaller than the error usually allowed in other sulphur methods, appears constant and reproducible it can easily be corrected for. Phosphorus in the sample does not interfere, but when inorganic compounds have been analyzed with phosphorus pentoxide the large quantity of phosphorus pentoxide in the tube causes a blank owing to reduction products of the latter. It is hoped that it will be possible to overcome this error by modifications of the absorption and titration technique. The development of an apparatus embodying the principle set out above suitable for routine analysis work is being undertaken.

The author is indebted to *C. Carstens* for carrying out most of the experimental work. The work was made possible by a grant from the Swedish Natural Science Research Council.

Zusammenfassung.

Über ein neues Verfahren zur Schwefelbestimmung wird eine vorläufige Mitteilung vorgelegt. Darnach werden organische oder anorganische Substanzen im Sauerstoffstrom oxydiert und das erhaltene Gasgemisch einer Reduktion durch Wasserstoff unterzogen. Dadurch werden die zunächst gebildeten Oxyde des Schwefels zu Schwefelwasserstoff reduziert, wobei allerdings eine kleine Menge elementaren Schwefels gebildet wird. Durch Absorption in starker Lauge entstandene Sulfide und Polysulfide werden mit Hypochlorit titriert. Es ist zu erwarten, daß die Ergebnisse dieses vorläufig mitgeteilten Verfahrens durch weitere Ausarbeitung der Methode von den bisherigen Fehlern befreit werden können.

Résumé.

Une nouvelle méthode de dosage du soufre est exposée. Les substances organiques ou minérales sont oxydées dans un courant d'oxygène; le mélange gazeux obtenu est hydrogéné. Les oxydes du soufre sont ainsi réduits en hydrogène sulfuré avec formation de très peu de soufre élémentaire. Les sulfures et polysulfures formés par absorption dans une base forte sont titrés par l'hypochlorite. On espère que les erreurs auxquelles la présente méthode donne actuellement lieu, seront supprimées en la perfectionnant.

Government Hospital Laboratory Haifa, Israel.

A Combined Potassium Iodide-Starch Reagent.

By

K. Steinitz.

(Received February 8, 1950.)

In most microanalytical iodometric methods the iodine is liberated by the addition of potassium iodide. The solution is titrated with thiosulfate until the iodine color becomes pale yellow and then the starch solution is added for the final titration. The starch solution can be made stable by various methods, e. g. saturation with sodium chloride[1] or addition of mercuric iodide.[2] In microanalytical methods where 0,01 normal or weaker thiosulfate solutions are used, the addition of starch at the beginning of the titration has no disadvantage, as the color changes slowly. For titrations with 0,1 normal thiosulfate separate addition of potassium iodide and starch is preferable.

A combined potassium iodide — starch reagent is to be described here. Potassium iodide is used instead of sodium chloride to prevent contamination of the starch. An advantage of potassium iodide over sodium chloride is the absence of crystal formation which always obstructs the slot of the dropping bottle. The starch, on the other hand, indicates any deterioration of the potassium iodide. The solution is slightly alkalinized to prevent the decomposition of the potassium iodide.

Reagent.

To 1 g of soluble starch, suspended in a few ml of water, 60 ml of boiling water are added and the mixture is heated to boiling for a few moments. After cooling to room temperature, 34 grams of potassium iodide (analytical grade) are dissolved in the starch solution and the solution is made up to 100 ml. The reaction is made alkaline against litmus paper; one drop of 10 per cent sodium hydroxide is sufficient in most cases. Three drops of this solution contain about 50 mg potassium iodide. The solution is stable at room temperature.

The use of the combined reagent is convenient for many methods, e. g. blood sugar according to *Hagedorn-Jensen*[1, 3]* nonprotein nitrogen,[4, 5] protein and protein fractions,[6] sodium,[7] potassium,[8] calcium,[9] and all other methods where potassium iodide must be added before titration.

Summary.

Starch solution is stabilized by addition of potassium iodide. The use of this solution simplifies many iodometric micromethods.

Zusammenfassung.

Stärkelösung kann durch Zugabe von Kaliumjodid stabilisiert werden. Die Verwendung einer solchen Lösung vereinfacht zahlreiche jodometrische Mikromethoden.

Résumé.

Les solutions d'empois d'amidon peuvent être stabilisées par addition d'iodure de potassium. L'emploi de telles solutions simplifie de nombreuses microméthodes iodométriques.

Literature.

[1] *H. C. Hagedorn & B. N. Jensen*, Biochem. Z. **135**, 46 (1923).
[2] *F. Rappaport*, Rapid Microchemical Methods for Blood and CSF Examinations, New York 1949, p. 371.
[3] *F. Rappaport*, l. c., p. 243.
[4] *F. Rappaport*, l. c., p. 134 and 144.
[5] *F. Rappaport*, l. c., p. 149.
[6] *F. Rappaport*, l. c., p. 218.
[7] *M. D. Rourke*, J. Biol. Chem. **78**, 337 (1928).
[8] *F. Rappaport*, l. c., p. 107.
[9] *F. Rappaport*, l. c., p. 113.

* After cooling add *first* 3 drops KI-starch reagent to all the tubes, then 2 ml zinc sulfate — acetic acid solution without KI[3] to each tube immediately before the titration.

Aus dem II. Chemischen Laboratorium der Universität Wien.

Eine neue Methode der Anreicherung und mikro-maßanalytischen Bestimmung des Lithiumions unter besonderer Berücksichtigung seines Vorkommens in Mineralwässern.

Von

H. Ballczo und J. Sinabell.

Mit 1 Abbildung.

(Eingelangt am 24. Februar 1950.)

A. Allgemeiner Teil.

Die stets wachsende Erkenntnis der pharmakologischen Bedeutung des Lithiumions macht es dem Analytiker immer mehr zur Aufgabe, sich nach neuen, möglichst genauen und rasch ausführbaren Methoden zu seiner Bestimmung umzusehen. Die bisherigen Verfahren sind zufolge der großen Löslichkeit der zur Erfassung der Lithiumionen benützten Niederschläge, wie Phosphat, Fluorid, Zinkuranylacetat, nicht sehr genau. Lediglich die gravimetrische Bestimmung als Aluminat, wie sie *H. Grothe* und *W. Savelsberg*[1] veröffentlichten, scheint hier eine Ausnahme zu sein. Dabei wird das Lithiumion als schwer lösliches, saures Lithiumaluminat aus stark alkalischem Medium ausgefällt.* Eine genaue Überprüfung der Methode ergab, daß selbst bei genauester Einhaltung sämtlicher Versuchsbedingungen (das p_H wurde sowohl mit NaOH als auch durch Pufferung mit Diäthylaminlösung eingestellt) weder die Lithiumionen quantitativ ausgefällt, noch ein formelreiner Niederschlag erhalten werden konnte. Tabelle 1 gibt eine Übersicht über die Zusammensetzung der mit Natriumaluminatlösung erhaltenen Niederschläge. Es ändert sich das Atomverhältnis von Lithium zu Aluminium von 1 : 2 bis 1 : 4. Dieses Verhältnis wurde durch analytische Bestimmung des Aluminiums als Oxychinolat und des Lithiums als Sulfat ermittelt.

* Die Löslichkeit beträgt $1{,}2 \cdot 10^{-4}$ Grammäquivalente pro Liter, das sind 0,83 mg Lithiumion im Liter.

Tabelle 1. Molverhältnis Li zu Al im ausgefällten Lithiumaluminat.

Nr.	mg Li angew.	mg Li gef.	% Li gef.	mg Al dazu	mg Al gef.	% Al gef.	Molverh.
1	7,96	6,90	86,5	53,6	83,5	165,0	1 : 3,1
2	7,96	7,87	98,8	61,2	89,6	146,3	1 : 2,9
3	7,96	6,07	75,2	47,2	60,5	128,0	1 : 2,5
4	7,96	7,75	97,5	60,3	122,4	203,0	1 : 4,1
5	7,96	7,66	96,4	59,6	110,4	185,0	1 : 3,7
6	7,96	7,55	94,9	58,7	118,7	202,0	1 : 4,2

B. Grundlage der neuen Bestimmungsmethode und qualitative Ergebnisse.

Den Anregungen in der neueren Literatur folgend, versuchten wir die Methode von *Grothe* und *Savelsberg* chromatographisch auszuwerten. Ausgehend von der Tatsache, daß „Aluminiumoxyd nach *Brockmann*" stets Natriumionen als aktive Zentren für die anorganische Chromatographie[2] enthält und somit in diesem Adsorbens wahrscheinlich Natriumaluminat vorhanden sein dürfte, haben wir angenommen, daß die entsprechend alkalisch gemachte Probelösung — *Grothe* und *Savelsberg* arbeiten bei einem p_H von 12,6 — ebenfalls mit dem festen Aluminiumoxyd in Reaktion zu treten und somit Lithiumionen der Lösung zu entziehen vermag. Die ersten qualitativen Versuche bestätigten diese Annahme; wie Tabelle 2 zeigt, sogar so weit, daß Lithiumionen auch aus einer Konzentration weit unterhalb des Löslichkeitsproduktes des Lithiumaluminates festgehalten werden.

Tabelle 2. Erkennbarkeit der Lithiumlinie ($\lambda = 670{,}8$ mμ) nach Anreicherung aus verschiedenen Konzentrationen.

Konzent. γ Li/ml	Durchfl. Vol. in ml	Absl. Menge γ Li	Visuelle Stärke der Li-Linie aus der			
			Originallösung	25 ml eingedpft.	100 ml eingedpft.	Eluat mit HCl
0,2	250	50	nichts	stark	stark	stark
0,02	250	5	nichts	schwach	stark	stark
0,01	500	5	nichts	sehr schw.	deutlich	stark
0,004	2,500	10	nichts	nichts	schwach	stark
0,001	10,000	10	nichts	nichts	nichts	stark
0,0001	10,000	1	nichts	nichts	nichts	deutlich

C. Quantitative Ausarbeitung.

1. Anreicherung.

Um die zu untersuchende Probelösung auf ein p_H von 12,6 einzustellen, ist es notwendig, sie durch Zugabe reinster (lithiumfreier) Natrium-

hydroxyd- und Natriumcarbonatlösung auf eine Normalität von 0,04 n (OH-Ionen) zu bringen. Im Falle eines natürlichen Wassers (Trinkwasser, Mineralwasser) fallen dabei bereits die Hydroxyde bzw. Carbonate aller Fremdionen mit Ausnahme der Alkalimetalle aus. Lithiumionen können jedoch vom Niederschlag mitgerissen werden, wenn ihre Konzentration 0,1 mg/l übersteigt. Dies wurde durch eingehende Untersuchungen ermittelt (Tabelle 3). Daraus ergab sich die Notwendigkeit, Mineralwässer mit großem Lithiumgehalt sogar zu verdünnen. Dabei ist zu beachten, daß zur Anreicherung einer bestimmten Lithiummenge an einer Säule

Tabelle 3. Mitfällung des Lithiums aus verschieden konzentrierten Lösungen beim Abtrennen der Begleitionen mit NaOH-Na_2CO_3-Lösung.

Nr.	Füllungsvolumen	γ Li/ml	Fremdionenkonzentration des Wiener Hochquellenwassers zusätzlich γ Al/ml	γ Ca/ml	γ Mg/ml	Li-Flamme der gelösten Karbonatniederschläge (spektroskopisch)
1	250	100				stark
2	250	10				stark
3	250	1				deutlich
4	250	0,1				keine
5	250	3	2000	500	100	stark
6	250	1	2000	500	100	deutlich
7	250	0,5	2000	500	100	schwach
8	250	0,5	—	1000	200	deutlich
9	250	0,3	—	1000	200	Spur
10	250	0,1	—	1000	200	keine

Tabelle 4. Abhängigkeit des von der gleichen Lithiummenge zur quantitativen Adsorption benötigten Aluminiumoxydvolumens von der Lithiumkonzentration und der Durchflußgeschwindigkeit.

Nr.	γ Li angew.	Lösungs-Vol. ml	Durchfluß-geschw. ml/10 min	Säulen-abmessung $\varnothing \times l$ mm	Länge der Li-haltigen Zone mm	Volumen der Li-haltigen Zone mm^3	alkalisiert mit
1	116	10	10	13 × 40	8	1060	NaOH
2	116	10	11	13 × 40	8	1060	KOH
3	116	10	20	13 × 40	13	1750	KOH
4	116	20	20	13 × 40	15	2000	NaOH
5	116	500	17	13 × 40	30	4000	NaOH
6	116	500	20	13 × 40	33	4400	$Ä_4NOH$*
7	116	1000	15	13 × 40	35	4650	NaOH
8	116	2000	35	20 × 50	28	8800	NaOH
9	116	2000	25	20 × 50	22	6900	NaOH

* Tetra-äthyl-ammonium-hydroxyd.

aus verdünnten Lösungen eine größere Menge Aluminiumoxyd zur quantitativen Zurückhaltung notwendig ist, als aus konzentrierten Lösungen. Dies konnte durch Zerlegen von mehreren Säulen, welche die gleichen Mengen Lithiumionen enthielten, die aus verschiedenen Volumina angereichert worden waren, spektroskopisch nachgewiesen werden. Da auch die Durchflußgeschwindigkeit, wie Tabelle 4 deutlich zeigt, eine nicht unmaßgebliche Rolle spielt, wurde sie mit 25 ml je 10 min. festgelegt und für alle weiteren Versuche beibehalten. Zur vollständigen Adsorption genügt dann eine Al_2O_3-Säule von 50 mm Länge und einem Durchmesser von 20 mm. So ist man vor etwaigen Auswaschungen des bereits festgehaltenen Lithiumions gesichert (Tabelle 4).

2. Elution.

Die Elution wird zur Abkürzung des Vorganges im Gegenstromprinzip durchgeführt. Zunächst glaubten wir, im Dioxan, das ein ausgezeichnetes Trennungsmittel des Lithiumchlorids von den übrigen Alkalichloriden ist, ein geeignetes Elutionsmittel gefunden zu haben. Lithiumchlorid ist in wasserfreiem Dioxan (ebenso wie Eisenchlorid) gut löslich. Die anderen Alkali- sowie Erdalkalichloride sind darin praktisch unlöslich.

Durch Sättigung des Dioxans mit trockenem Salzsäuregas erhielten wir ein Elutionsmittel, das einerseits das Lithiumaluminat in das Chlorid überführt und andererseits dieses quantitativ aus der Säule herauslöst. Dazu benötigt man aber bei den verhältnismäßig großen Säulenabmessungen die für quantitative Versuche notwendig sind, eine sehr große Menge Dioxansalzsäure (100 und mehr ml). Außerdem wird in der Säule durch die Umsetzung der Salzsäure mit dem Aluminat Wasser gebildet, das das Dioxan dazu befähigt, auch andere Salze — vor allem Natrium- und Aluminiumchlorid — zu lösen. Dadurch geht die Selektivität für Lithiumchlorid verloren und es bietet daher die Verwendung von Dioxansalzsäure zur unmittelbaren Elution aus der Säule keinen Vorteil gegenüber einer wäßrigen 2 n-Salzsäure. Für die Elution genügen schon 40 bis 50 ml 2 n-Salzsäure, welche sicher alles Lithiumchlorid, aber auch das vorhandene Natriumchlorid und andere Verunreinigungen mit herauslöst.

3. Trennung.

Die Trennung des Lithiumchlorids von den übrigen Chloriden führten wir mit konzentrierter Dioxansalzsäure und absolutem Dioxan durch. Das salzsaure Eluat wird mit Bariumchloridlösung versetzt, um gegebenenfalls vorhandene Sulfationen abzuscheiden. Nach dem Eindampfen bis fast zur Trockene* wird durch dreimaliges Digerieren mit konzentrierter

* Es muß noch immer etwas Mutterlauge vorhanden sein, damit LiCl nicht durch die anderen Salze eingeschlossen wird.

Dioxansalzsäure* die Hauptmenge der Verunreinigungen abgeschieden (Tabelle 5, a). Die dabei mitgelösten Spuren Eisen und Aluminium werden nach dem Abdestillieren des Dioxans und Neutralisieren des salzsauren Destillationsrückstandes mit Ammoniak aus essigsaurer Lösung mit Oxin nach der Vorschrift von *F. Hecht* und *H. Krafft-Ebing*[3] abgeschieden. Die sonst übliche Abtrennung mit Ammoniak ist hier unmöglich, da dabei Lithium mit ausgefällt wird (Tabelle 5, b). Das Filtrat, das neben LiCl vor allem NaCl und NH_4Cl sowie Oxin und Essigsäure enthält, wird nach dem Eindampfen in einer Platinschale und Trocknen bei 105 bis 110° C durch Erhitzen auf dem Sandbad bei 250 bis 300° C vom Oxin und dem NH_4Cl befreit. Das Oxin sublimiert so bei Anwesenheit von genügend NH_4Cl rasch weg. Nachher muß man wieder unter Zusatz eines Tropfens Salzsäure eindampfen, um das bei der Sublimationstemperatur schon leicht zersetzte Lithiumchlorid** wieder vollständig in das Chlorid rückzuverwandeln. Dieser Salzrückstand wird nach Trocknung bei 110° C mit absolutem, siedendem Dioxan ausgezogen. Ist aus irgend einem Grund noch etwas Sulfat vorhanden, so ist man gezwungen, dieses nach Auflösen des Salzrückstandes in 2 n-Salzsäure durch 2 bis 3 Tropfen 0,05 n-$BaCl_2$-Lösung zu beseitigen, da Li_2SO_4 in Dioxan unlöslich ist und so der Extraktion entgehen würde. Besonders bei größeren Salzmengen ist ein Wiederauflösen mit einem Tropfen Salzsäure, Eindampfen und Trocknen bei 110° C vor jeder weiteren „Extraktion" unerläßlich. Es hat sich nämlich gezeigt, daß bei Nichtbeachtung dieser Sicherheitsvorkehrung Lithiumchlorid der Extraktion entgeht (Tabelle 5, c, 1. Versuch).

4. Endbestimmung des Lithiumions.

Das so fast spektralrein erhaltene LiCl wird nun zunächst mit einigen Tropfen konz. H_2SO_4 in das Sulfat übergeführt, um bei dem nachfolgend notwendigen starken Glühen Verluste zu vermeiden. Die glühbeständige Borsäure, welche gleichfalls im Überschuß zugesetzt wird, verwandelt endlich das Sulfat in das Metaborat:

$$Li_2SO_4 + 2\,H_3BO_3 = 2\,LiBO_2 + 3\,H_2O + SO_3\uparrow$$

Beim Lösen der Schmelze in destilliertem Wasser erhält man nun durch Hydrolyse der BO_2'-Ionen freie OH-Ionen, welch letztere dann titriert werden können.

$$\begin{aligned} BO_2' + H\cdot OH &= HBO_2 + OH' \\ HBO_2 + H\cdot OH &= H_3BO_3 \\ \hline BO_2' + 2\,H\cdot OH &= H_3BO_3 + OH'. \end{aligned}$$

* In Dioxansalzsäure ist $AlCl_3$ praktisch unlöslich.
** Lithiumoxyd ist in wasserfreiem Dioxan unlöslich.

Tabelle 5. Stufenweise quantitative Überprüfung der einzelnen Trennungsschritte; Mineralwassertestanalysen.

	γ Li angewend.	bei Zusatz von	Extraktionen	γ Li gef.	% Li gef.
c Extraktion des Lithiumchlorids mit absolutem Dioxan aus den Endchloriden (detailliert)	270	0,8 mg Na 0,1 mg K 0,2 mg Ba	1. 2. 3. 4.	156 98 10 2	58 36,1 3,7 0,7
			Zusammen	266	98,5
	270	0,8 mg Na 0,1 mg K 0,2 mg Ba	1. 2. 3. 4.	167 89 13 3	62 33 4,8 0,8
			Zusammen	272	100,6
b Fe-Al-Fällung mit Oxin; anschließend c	270	8,0 mg Al 1,0 mg Fe 0,8 mg Na	1. bis 6.	266,2	98,6
		0,1 mg K 0,2 mg Ba	1. bis 7.	271,0	100,3
a Extraktion des Eluatrückstandes mit Dioxansalzsäure; anschließend b und c	232,2 als Sulfat	500 mg $AlCl_3$ 10 mg $FeCl_3$ 100 mg NaCl 50 mg $BaCl_2$	1. bis 6.	235,1	101,3
	222,0 als Chlorid	500 mg $AlCl_3$ 10 mg $FeCl_3$ 100 mg NaCl 50 mg $BaCl_2$	1. bis 8.	224,7	101,2
Adsorption aus 2000 ml, Elution und a, b, c	232,2	Wiener Hochquellenwasser	1. bis 7.	230,5	99,3
Preblauer Mineralwasser	174*	100 g auf 2000 ml mit aqua dest. verdünnt	1. bis 6.	168,5	97,0
	174		1. bis 7.	170,8	98,3
Thalheimer Schloßbrunn	185†	100 g auf 2000 ml mit aqua dest. verdünnt	1. bis 8.	193	103,0
	185		1. bis 7.	190	101,6

* Nach einer Analyse von *R.* und *L. Fresenius*, 1931.
† Nach einer Analyse von *A. Franke* und *R. Dworzak*, 1929.

Erreicht die Borsäurekonzentration etwa die Molarität $^1/_{10}$, so treten viel stärker saure Polyborsäuren auf. Eingehende Untersuchungen[4] haben gezeigt, daß diese Schwierigkeit bei Beachtung der nötigen Verdünnung — die Gesamtborsäurekonzentration darf bei Verwendung von Methylrot-Methylenblau-Mischindikator die Molarität von 0,03 nicht übersteigen — ohne weiteres überwunden werden kann. Den durch die Verdünnung größeren Titrierfehler f konnten wir durch Anwendung der „Doppeltitration" wirksam beseitigen. Er wird bei gleichem Endvolumen und gleicher Indikatorkonzentration eliminiert.

$$a = {}^2/_3\, x = a' + f$$
$$b = {}^1/_3\, x = b' + f$$
$$a - b = {}^1/_3\, x = a' - b'$$
$$x = 3\,(a - b)$$

a, b = wahrer Verbrauch bei entsprechender Teilmenge der Gesamtmenge (x),

a', b' = theoretischer Verbrauch.

Für a und b werden am einfachsten $^1/_3$ und $^2/_3$ oder $^1/_5$ und $^4/_5$ der Gesamtmenge, welche man in einen Meßkolben gespült hat, angewandt.

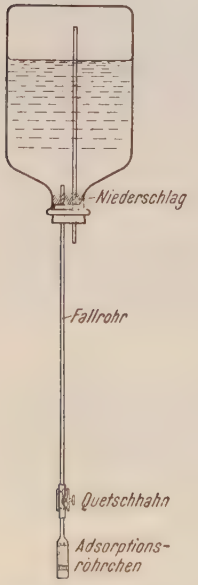


Abb. 1. Vorrichtung zur Adsorption aus größerem Volumen.

5. Arbeitsmethode.

Zur besseren Durchführung der Anreicherung aus verdünnten Lösungen verwendet man zweckmäßig eine Flasche mit $2^1/_2$ bis 3 l Inhalt und verschließt sie mit einem doppelt durchbohrten Gummistopfen, durch dessen eine Bohrung ein Lufteinlaßrohr und durch dessen zweite Bohrung ein dünnes Fallrohr von etwa $^1/_2$ bis $^3/_4$ m Länge eingeführt ist. An dessen Ende wird dann durch einen Gummischlauch das Adsorptionsröhrchen angeschlossen und die Durchflußgeschwindigkeit durch einen Quetschhahn eingestellt (Abb. 1).

Die Aufstellung der Flasche erfolgt zweckmäßig so, daß man die beiden Rohre erst mit einer Gummikappe verschließt und hierauf so weit durch den Stopfen schiebt, daß sie fast bis zum Boden reichen. Nach dem Verschließen, Umdrehen und Aufhängen der Flasche in einem Stativring kann man an das Fallrohr, das nun noch über den Flüssigkeitsspiegel in der Flasche reicht, leicht das Adsorptionsröhrchen anschließen. Nach zwei- bis dreistündigem Absitzenlassen des Niederschlages zieht man endlich das Fallrohr gerade so weit heraus, daß keine Niederschlagsteilchen in das Röhrchen gelangen können. Als Adsorptionsröhrchen dient ein einfaches Gaseinleitungsrohr von entsprechender Dimension.

Die Eluation erfolgt nach dem Gegenstromprinzip. Das Eindampfen des lithiumhaltigen, salzsauren Eluats geschieht in einer Platinschale. Die letzten Milliliter werden quantitativ in einen 50 ml-Erlenmeyerkolben mit Schliffstopfen gespült und darin bis zur Entstehung einer feuchten Salzmasse auf dem Wasserbad eingedampft. Dieser Vorgang wird durch Absaugen der Wasserdämpfe wesentlich beschleunigt.

Die „Extraktion" mit Dioxansalzsäure wird in dem verschlossenen Erlenmeyerkölbchen ausgeführt und die Flüssigkeit daraus mit einem Porzellanfilterstäbchen in einen enghalsigen 100 ml-Normalschliff-Langhals-Rundkolben abgesaugt. Nur so kann man die sonst unvermeidlich durch Verspritzen auftretenden Verluste, hervorgerufen durch die Entgasung der Dioxansalzsäure, wirksam bekämpfen.

Aus diesem Kölbchen kann man leicht das Dioxan durch Destillation rückgewinnen. Das lithiumhaltige Filtrat wird nach der Oxinfällung wieder mittels eines Filterstäbchens aus dem Kolben in eine Platinschale übergesaugt.

Die letzte Extraktion mit absolutem Dioxan wird auf dem nicht zu heißen Sandbad im Platintiegel ausgeführt, wobei diesem zweckmäßig eine mit kaltem Wasser gefüllte Kugel mit Dornansatz[5], welche als Rückflußkühler wirkt, aufgesetzt ist.

D. Arbeitsvorschrift.

Zur exakten quantitativen Bestimmung des Lithiumions sind ungefähr 200 γ notwendig. Aus diesem Grunde bestimmt man durch einen orientierenden Versuch die Größenordnung des Lithiumgehaltes. Die daraus berechnete Menge Mineralwasser wird in der bereits vorbereiteten, entsprechend großen Flasche mit destilliertem Wasser auf ein Volumen von 2000 ml ergänzt, für das Erreichen des notwendigen p_H-Wertes mit 2 g kristallisierter Soda und mit soviel konzentrierter Natriumhydroxydlösung versetzt, bis das p_H 12,5 bis 12,6 beträgt (Indikatorpapier). Nach zwei- bis dreistündigem Absetzenlassen des Niederschlages wird das Fallrohr nach unten gezogen und die Tropfgeschwindigkeit von 25 ml in 10 Minuten eingestellt*.

Ist alles durchgeflossen, wäscht man mit 50 ml 0,05 n-Natronlauge nach, nimmt das Röhrchen ab und stellt es zur Eluation in umgekehrter Strömungsrichtung auf. Es wird sogleich mit 2 n-Salzsäure eluiert. Die ersten, noch alkalisch reagierenden Anteile sind immer lithiumfrei und können daher verworfen werden. Vom Zeitpunkt des ersten sauren Tropfens (Methylrotumschlag) an, werden 40 bis 50 ml Säure durch-

* Das entspricht einer Tropfgeschwindigkeit von ungefähr 1 Tropfen je Sekunde.

gesetzt. Die letzten 5 ml prüft man nach dem Eindampfen im Spektroskop auf Lithium. Sie sind aber meistens schon lithiumfrei.

Die Lösung wird nach Zugabe von 4 bis 5 Tropfen 1 n-Bariumchloridlösung in einer Platinschale bis auf ein kleines Volumen eingedampft und in einen 50 ml-Erlenmeyerkolben mit Schliffstopfen übergespült. Unter Absaugen der Wasserdämpfe wird fast bis zur Trockene eingedampft. Der kalte, noch feuchte Rückstand wird mit 10 ml konzentrierter Dioxansalzsäure im verschlossenen Kölbchen geschüttelt. Durch dreimalige Extraktion wird das Lithium meist quantitativ ausgezogen. Das Dioxan wird, wie bereits vorhin beschrieben, durch ein Porzellanfilterstäbchen gesaugt und dann durch Abdestillieren zurückgewonnen. Der Rückstand wird soweit als möglich durch Abdampfen von der Salzsäure befreit, in 40 bis 50 ml Wasser gelöst und mit Ammoniak fast neutralisiert. Aus der ganz schwach sauren Lösung werden mit 4%iger essigsaurer Oxinlösung Eisen und Aluminium gefällt.

Die durch ein Porzellanfilterstäbchen abgesaugte Flüssigkeit wird in der Platinschale eingedampft und das Oxin mit den vorhandenen Ammoniumsalzen auf einem 250 bis 300° C heißen Sandbad wegsublimiert. Der meist leicht kohlige Rückstand wird mit 2 n-Salzsäure ausgezogen. Diese Lösung wird hierauf in einem Platintiegel filtriert, eingedampft und, wenn notwendig, noch einmal unter Zusatz einer Spur Ammoniumchlorid durch Sublimation von den letzten Resten Oxin befreit. Nach dem Eindampfen mit einen Tropfen 2 n-HCl auf dem Wasserbad wird das Lithiumchlorid 10 Minuten im Trockenschrank bei 110° C getrocknet und mit absolutem Dioxan extrahiert. Mit aufgesetzter Glaskugel mit Dornfortsatz kocht man auf einem nicht zu heißen Sandbad oder einer entsprechend regulierten elektrischen Heizplatte 3 bis 5 Minuten und filtriert noch heiß durch ein Platinfilterstäbchen. Den Rückstand löst man in 2 bis 3 Tropfen 2 n-Salzsäure und wiederholt den beschriebenen Vorgang (7- bis 8mal genügt meist) so lange, bis der Rückstand spektroskopisch lithiumfrei ist. (Die Extrakte werden inzwischen auf dem Wasserbad immer wieder eingedampft.)

Zur Bestimmung des Lithiums als Sulfat kann man das Chlorid mit Schwefelsäure abrauchen und auf der Mikrowaage wägen oder nach Umwandlung in das Borat titrieren. Dazu löst man das Lithiumchlorid in 3 Tropfen konzentrierter Schwefelsäure und fügt 60 bis 70 mg kristallisierte Borsäure hinzu. Nach dem Abrauchen der Schwefelsäure glüht man 10 Minuten mit einem guten Teclubrenner und löst die Schmelze durch mehrmaliges Auslaugen mit kleinen Mengen heißen Wassers auf. Nach dem Auffüllen auf 50 ml wird mit 25 ml und 10 ml die Doppeltitration mit 0,002 n-Salzsäure gegen Methylrot-Methylenblau-Mischindikator durchgeführt. Den Titer der Säure bestimmt man mit Kaliumjodat, welches man mit Borsäure in das Borat umgewandelt hat[4].

Zusammenfassung.

Es wurde versucht, eine neue Methode zur Anreicherung und mikroanalytischen Bestimmung des Lithiumions auszuarbeiten, bei der in Mineralwässern, aber voraussichtlich auch in Mineralien, der Lithiumgehalt unmittelbar bestimmt werden kann. So gestattet die beschriebene Methode in 1 g Mineralsubstanz noch einen Lithiumgehalt von 0,002% einwandfrei und sicher zu bestimmen, vorausgesetzt, daß man die entsprechenden Aufschlüsse in mindestens 1 bis 2 Liter Wasser löst. In Mineralwässern kann man ohne vorheriges Konzentrieren durch Eindampfen noch einen Gehalt von 0,05 mg Lithium pro kg mit Doppeltitration auf $\pm 3\%$ genau bestimmen. Bei geringerem Lithiumgehalt und Verwendung von 5 kg Wasser (Maximum wegen Adsorptions-Säulenkapazität) kann bei direkter Titration und einem erlaubten Maximalfehler von $\pm 5\%$ sogar ein Gehalt von 0,01 mg Lithium pro kg Wasser bestimmt werden.

Die Methode beruht auf der fällungschromatographischen Anreicherung des Lithiumions in einer mit Lauge vorbehandelten Aluminiumoxydsäule bei einem p_H von 12,5 bis 12,6. Infolge des hohen p_H der Lösung werden vor diesem Schritt alle Ionen der zweiten, dritten und vierten Gruppe und das Magnesium ausgefällt. Die übrigen Alkalien laufen durch die Säule durch. Das angereicherte Lithium wird mit 2 n-Salzsäure eluiert und mit Dioxansalzsäure und absolutem Dioxan von den noch anhaftenden Verunreinigungen abgetrennt. Zur titrimetrischen Endbestimmung wird das erhaltene Lithiumchlorid durch Glühen mit Borsäure in das Borat verwandelt. Die Titration wird zur Vermeidung der Titrierfehler als Doppeltitration ausgeführt. Der Titer der benötigten 0,002 n-Salzsäure wird mit Kaliumjodat, welches ebenfalls nach der Boratmethode umgewandelt wird, leicht und sicher eingestellt. Die Methode wurde an natürlichen Mineralwässern überprüft.

Summary.

An attempt has been made to work out a new method for the accumulation and micro-analytical determination of lithium, by which the lithium content of mineral waters and presumably also minerals can be measured directly. Thus the method described here permits the reliable determination of a lithium content as low as 0,002% in 1 g of mineral substance, as suming that the corresponding opened up sample has been dissolved in at least 1—2 liters of water. In mineral waters, a content of as little as 0,05 mg lithium per kg can be determined accurately within $\pm 3\%$ by double titration without preliminary concentration by evaporation. At lower lithium contents and use of 5 kg water (maximum because of capacity of adsorption columns) it is possible by direct titration to determine down to 0,01 mg lithium per kg water, with a maximum permissible error of $\pm 5\%$.

The method is based on the precipitation — chromatographic accumulation of the lithium in a column charged with aluminum oxide that has been pre-

treated with alkali at p_H of 12,5—12,6. Because of the high p_H of the solution, all of the ions of the second, third and fourth group and the magnesium have been precipitated prior to this step. The remaining alkalies pass through the column. The accumulated lithium is eluted with 2 *N* hydrochloric acid and separated from the still adhering impurities with dioxanehydrochloric acid and absolute dioxane. The lithium chloride obtained is converted into the borate by ignition with boric acid when the determination is to be finished titrimetrically. The titration is conducted as a double titration to avoid the titration errors. The titer of the necessary 0,002 *N* HCl is determined easily and reliably with potassium iodate, which likewise is transformed by the borate method. The method was tested on natural mineral waters.

Résumé.

L'auteur décrit une nouvelle méthode d'enrichissement et de microdosage de l'ion *Lithium*, appliquable à l'analyse des eaux minérales et probablement aussi aux minéraux dont la teneur en lithium permet son dosage. Cette technique permet de doser le lithium à 0,002% dans un gramme de minéral que l'on désagrège et met en dissolution dans un ou deux litres d'eau. Sans qu'il soit nécessaire de concentrer par évaporation préalable, une double titration dose dans les eaux minérales 0,05 mg de lithium par kg à ± 3% près.

Pour les teneurs plus faibles, jusqu'à 0,01 mg par kg d'eau et des dilution allant jusqu'à 5 kg d'eau (capacité maximum de la colonne), la titration directe donne une erreur maximum de ± 5%.

La technique est basée sur l'enrichissement chromatographique du lithium dans une colonne d'oxyde d'alumine, préalablement amenée au p_H 12,5—12,6 à l'aide de soude caustique. En raison du p_H élevé de la solution, les ions des groupes II III—IV et le magnésium précipitent. Les alcalins traversent la colonne sans être arrêtés. Le lithium concentré est élué par l'acide chlorhydrique 2 n et débarrassé des impuretés qui l'accompagnent avec un mélange Dioxane-acide chlorhydrique et du dioxane sec. En vue de la titration finale, le chlorure de lithium obtenu est transformé en borate par calcination avec l'acide borique. La double titration est employée pour réduire l'erreur de titrage le titre de l'acide chlorhydrique nécessaire: 0,002 n est déterminé à l'iodate de potassium ainsi transformé en borate.

La technique est évidemment éprouvée à l'aide d'eaux minérales naturelles.

Literatur.

[1] *H. Grothe* und *W. Savelsberg*, Z. analyt. Chem. **110**, 81 (1937).
[2] *Schwab G. M.*, Z. angew. Chem. **50**, 552 (1937).
[3] *F. Hecht* und *H. Krafft-Ebing*, Mikrochem. **15**, 45 (1934).
[4] *H. Ballczo* und *J. Sinabell*, Mikrochem. **34**, 404 (1949).
[5] *F. Hecht* und *J. Donau*, Anorganische Mikrogewichtsanalyse. Wien: Julius Springer, 1940, S. 111.

Aus dem II. Chemischen Laboratorium der Universität Wien.

Zur Mikrobestimmung von Hydrochloriden, Hydrobromiden und Jodmethylaten organischer Basen.

Von

G. Kainz und **M. Pöhm.**

(Eingelangt am 6. März 1950.)

Bisher wurde das ionogen gebundene Halogen in Hydrochloriden, Hydrobromiden und Jodmethylaten von organischen Basen, insbesondere von Alkaloiden und deren Abbauprodukten direkt *gravimetrisch* — ohne vorhergehende Zerstörung der organischen Substanz — bestimmt. Trotz guter Resultate beansprucht die gravimetrische Bestimmung viel Zeit, weshalb eine *direkte argentometrische* Bestimmung — direkte Titration des gelösten Halogenids — bei den bekannten Vorteilen volumetrischer Methoden wünschenswert war. Auch mußte eine solche Methode im Mikromaßstab durchführbar sein, da von obigen Substanzen oftmals nur Mikromengen für die Analyse entbehrlich sind.

Angaben über ein diesbezügliches Mikroverfahren liegen lediglich von *Uyeo* und *Sakamoto*[1] vor. Im Makromaßstab wurden auch einige Hydrochloride von *Bambach* und *Rider*[2] titriert. Da wir eine geeignete Mikromethode suchten, haben wir uns vorerst mit der Arbeit der japanischen Autoren[1] beschäftigt, die für die Mikrotitration organischer Halogenide Bromphenolblau bzw. Eosin vorschlagen. Bei Verwendung dieser Indikatoren bei Halogensalzen *verschiedener* Basen kamen wir jedoch zu dem Ergebnis, daß diese Indikatoren nicht allgemein, sondern nur in beschränktem Umfang verwendbar sind*.

* *Bromphenolblau* als Indikator bei *Hydrochloriden* liefert wohl in einigen Fällen gute Resultate, versagt jedoch oft gänzlich, u. a. bei Benzidindihydrochlorid, Piperidylbuttersäurehydrochlorid und Glycylglycinhydrochlorid. Als weiterer Nachteil kommt hinzu, daß der Endpunkt bei Stellung der Silbernitratlösung mit KCl unter den bei einer Mikrotitration vorliegenden Verdünnungen nicht mehr mit der Schärfe zu erkennen ist, wie für eine Titerstellung notwendig wäre. Bromphenolblau ist nämlich, worauf schon *I. M. Kolthoff*[3] bei Titrationen im Makromaßstab hinweist, eigentümlicherweise bei anorganischen Alkalisalzen weniger brauchbar als bei den von ihm an-

Wie erwähnt, wurden auch einige organische Hydrochloride im Makromaßstab von *Bambach* und *Rider*[2] unter Verwendung von Dichlorfluorescein bestimmt. Dieser Indikator wurde zuerst von *Kolthoff, Lauer* und *Sunde*[4] vorgeschlagen und bei *an*organischen Salzen sowohl für Chlor- wie auch für Brom- und Jodbestimmungen verwendet. Leider waren die Versuchsbedingungen von den amerikanischen Autoren[2] nicht so angegeben, daß der Versuch einer sofortigen Übertragung vom Makro- in den Mikromaßstab möglich gewesen wäre. Auch war dieser Indikator nur bei einigen Hydrochloriden (pharmazeutischen Präparaten) erprobt.

Wir haben uns daher mit der Ausarbeitung einer *allgemein* anwendbaren Arbeitsvorschrift für eine Mikrotitration organischer Halogenide befaßt. Dabei kamen wir zu folgendem Ergebnis: Von sämtlichen von uns geprüften Adsorptionsindikatoren erwies sich Dichlorfluorescein weitaus am geeignetsten, doch ist eine Mikrobestimmung, falls sie allgemein anwendbar sein soll, erst bei Einhaltung gewisser Arbeitsbedingungen möglich. So muß die Titration in 96%igem Äthylalkohol erfolgen. Je mehr Wasser die Lösung beim Erreichen des Äquivalenzpunktes enthält, desto unschärfer wird im allgemeinen der Farbumschlag. In wäßriger Lösung ist in vielen Fällen, wie z. B. bei Benzidindihydrochlorid, Emetindihydrochlorid u. a. überhaupt kein Endpunkt festzustellen. Andere organische Lösungsmittel, wie Aceton oder Methylalkohol, haben sich nicht so gut bewährt.

Weiters ist für die Schärfe des Farbumschlages ein optimales p_H notwendig. Betont sei, daß diese Bedingung bei Mikrobestimmungen besonders exakt erfüllt sein muß, damit der Farbumschlag auch bei Titration mit 0,01 bzw. 0,005 n Lösungen spontan erfolgt. Unsere Messungen ergaben einen optimalen p_H-Bereich von 6,3 bis 7,0 in alkoholischer Lösung. Ist die Lösung zu sauer, so wird die Konzentration der vom Silberhalogenid adsorbierten Farbstoffanionen so gering, daß am Äquivalenzpunkt nur eine ganze schwache Farbänderung wahrzunehmen ist, während in schwach alkalischer Lösung der Umschlag durch die starke Fluoreszenz der Lösung überdeckt wird. Experimentell zeigte sich nun, daß Dichlorfluorescein in *alkoholischer* Lösung in diesem p_H-Bereich auch als Säure-Base-Indikator umschlägt. Während nämlich in saurer

geführten Chlorhydraten von Alkaloiden, was sich naturgemäß im Mikromaßstab noch ungünstiger auswirkt. Dasselbe Ergebnis zeigte sich auch bei der Mikrobestimmung organischer *Hydrobromide* mit *Eosin*, wo in einigen von uns untersuchten Fällen kein ausgeprägter Farbumschlag, sondern nur ein allmählicher Farbübergang von Rosa auf Rot erfolgte. Hiebei scheint die den Farbumschlag bedingende Adsorption des Eosins an das Silberhalogenid durch den organischen Rest gestört zu werden, denn im allgemeinen ist der Farbumschlag der Adsorptionsindikatoren bei Titration organischer Halogenide weit schwächer als bei anorganischen Halogensalzen und daher oft für eine titrimetrische Bestimmung unbrauchbar.

alkoholischer Lösung Entfärbung eintritt, wird bei Zugabe von NaOH mit ziemlich scharfem Umschlag jener Punkt erreicht, wo wieder Fluoreszenz auftritt. Da die organischen Hydrochloride, Hydrobromide und Hydrojodide stets sauer reagieren, muß die Lösung vor der Titration auf das oben angeführte optimale p_H gebracht werden. An sich könnte dies auch durch Zusatz von Lauge erreicht werden, doch wirkt sich bereits ein geringer Überschuß an Lauge nachteilig aus. Viel zweckmäßiger ist es, mit Eisessig-Natriumacetat-Lösung abzupuffern, bis Fluoreszenz auftritt. Hiezu erwies sich ein Puffergemisch, das bezüglich CH_3COOH und CH_3COONa 0,1 n war, am geeignetsten[5].

Nach dieser Methode ließ sich das Halogen in allen von uns untersuchten Hydrochloriden, Hydrobromiden und Jodmethylaten organischer Basen bestimmen.

Notiz zur jodometrischen Bestimmung von Jodmethylaten.

Prinzipiell wäre auch eine jodometrische Bestimmung des Jodions in Jodmethylaten möglich, indem das Jodion mittels Brom in Eisessig-Natriumacetat zu Jodat oxydiert wird, das dann auf übliche Weise bestimmbar ist. Wie sich experimentell gezeigt hat, lassen sich damit in vielen Fällen ausgezeichnete Ergebnisse erzielen, doch war es bei einigen Jodmethylaten von Alkaloiden, wie Cytisin, Oxylupanin u. a., infolge von Sekundärreaktionen von Produkten, die durch Reaktion des Broms mit dem Alkaloid bedingt erscheinen, unmöglich, brauchbare Werte zu erhalten, während auf argentometrischem Wege stets gute Resultate erzielt wurden.

Experimenteller Teil.

Reagenzien: *$AgNO_3$-Lösung*, 0,01 n für Chlorid, 0,005 n für Bromid und Jodid. Stellung mit KCl bzw. KBr, das bei 500° getrocknet wurde.

Äthylalkohol (96%ig).

Dichlorfluorescein, 0,1 g in 100 ml 70%igem Alkohol, mit 2,5 ml 0,1 n NaOH versetzt.

Pufferlösung, 0,1 n bez. Eisessig und Natriumacetat.

Ausführung der Bestimmung: Für die Chlorbestimmung werden zirka 3 bis 4 mg, für die Brombestimmung bis zu 5 mg und für die Jodbestimmung bis zu 7 mg Substanz benötigt. Die eingewogene Probe wird in 5 bis 10 ml 96%igem Äthylalkohol gelöst; wenn hiezu erwärmt werden muß, ist die Lösung vor der Titration auf Zimmertemperatur abzukühlen. Nach Zugabe von 2 bis 3 Tropfen Indikatorlösung wird, falls der Indikator von der Lösung entfärbt wurde, tropfenweise Puffergemisch bis zum Wiederauftreten der Fluoreszenz zugefügt (meist 2 bis 3 Tropfen) und mit 0,01 bzw. 0,005 n $AgNO_3$-Lösung titriert. Das Silberhalogenid flockt nicht aus, sondern bleibt kolloidal in Lösung. In der Nähe des Äquivalenzpunktes

färbt jeder Tropfen deutlich rosarot. Der Farbumschlag auf Rosarot wird in der ganzen Lösung wahrgenommen und ist sehr scharf.

Im nachfolgenden sind einige Beleganalysen angeführt. Die Substanzen wurden aus verschiedenen Alkaloidgruppen und deren Abbauprodukten ausgewählt*. Die oftmals hygroskopischen Substanzen wurden in üblicher Weise getrocknet und mittels eines *Lieb-Krainick*-Röhrchens mit Kappenschliff eingewogen. Fehlergrenze der Bestimmung: 0,2% für Cl′ und Br′, 0,3% für J′.

Substanz	Formel	% Halogen		
		Berechnet	Gefunden	
Brucinhydrochlorid	$C_{23}H_{26}O_4N_2.HCl$	8,23	8,12	8,10
Papaverinhydrochlorid ...	$C_{20}H_{21}O_4N.HCl$	9,44	9,37	9,39
Yohimbimhydrochlorid ...	$C_{21}H_{26}O_3N_2.HCl$	9,06	9,13	8,97
Emetindihydrochlorid	$C_{29}H_{40}O_4N_2.2\,HCl$	12,82	12,74	12,82
3,5-Dimethylpiperidyl-(2)-buttersäurehydrochlorid	$C_{11}H_{21}O_2N.HCl$	15,04	15,04	15,06
Benzidindihydrochlorid ...	$C_{12}H_{12}N_2.2\,HCl$	27,57	27,66	27,72
Dimethoxybenzo-methylindolizidinhydrochlorid ...	$C_{15}H_{21}O_2N.HCl$	12,50	12,45	12,47
Collidinhydrobromid	$C_8H_{11}N.HBr$	39,55	39,57	39,50
Papaverinhydrobromid ...	$C_{20}H_{21}O_4N.HBr$	19,02	19,19	19,12
Brucinhydrobromid	$C_{23}H_{26}O_4N_2.HBr$	16,82	16,76	16,87
Oxylupaninhydrobromid ..	$C_{15}H_{24}O_2N_2.HBr$	23,15	23,08	23,12
Cytisinhydrobromid	$C_{11}H_{14}ON_2.HBr$	29,48	29,53	29,47
Oxysparteinjodmethylat ..	$C_{15}H_{24}ON_2.CH_3J$	32,53	32,44	32,68
Cyclohexanol-dipiperidyl-dijodmethylat	$C_{18}H_{30}ON_2.2\,CH_3J$	46,13	45,97	45,97
Oxylupaninjodmethylat...	$C_{15}H_{24}O_2N_2.CH_3J$	31,24	31,20	31,17
Dijodmethylat von Dihydro-des-N-dimethyl-tetrahydrodesoxycytisin.....	$C_{13}H_{26}N_2.2\,CH_3J$	51,33	51,12	51,30

Zusammenfassung.

Es wird ein mikroanalytisches Verfahren beschrieben, um Hydrochloride, Hydrobromide und Jodmethylate von organischen Basen, insbesondere von Alkaloiden und deren Abbauprodukten direkt argentometrisch titrieren zu können. Die Titration erfolgt in 96%igem Äthylalkohol bei einem optimalen p_H. Dichlorfluorescein wird als Indikator sowohl bei der Fällungstitration als auch bei der Einstellung des optimalen p_H verwendet.

* Für die Überlassung von Testsubstanzen danken wir den Herren Dozenten Dr. *F. Galinovsky* und Dr. *M. Pailer*.

Summary.

A microanalytical procedure is described which permits the direct argentometric titration of the hydrochlorides, hydrobromides and methyl iodide addition compounds of organic bases, particularly alkaloids and their degradation products. The titration is carried out in 96% alcohol at an optimal p_H. Dichlorfluorescein serves as indicator both in the precipitation titration and in the establishment of the optimal p_H.

Résumé.

L'auteur décrit un procédé microanalytique de titrage argentométrique des chlorhydrate, bromhydrate, iodométhylate de bases organiques. Cette technique est appliquable en particulier aux alcaloïdes et à leurs produits de dégradation. Le titrage a lieu dans l'alcool éthylique à 96% amené à un p_H optimum. La dichlorofluoresceine sert d'indicateur de précipitation en même temps que pour établir le p_H nécessaire.

Literatur.

[1] *Ueno, Sh.* und *S. Sakamoto*, J. Pharmac. Soc. Japan **58**, 212 (1938); siehe auch Chem. Zbl. **1939 I**, 2651.

[2] *Bambach, K.* und *T. H. Rider*, Ind. Engng. Chem., Analyt. Ed. **7**, 165 (1935); siehe auch Z. analyt. Chem. **105**, 55 (1936).

[3] *Kolthoff, I. M.*, Z. analyt. Chem. **71**, 235 (1927).

[4] *Kolthoff, I. M., W. M. Lauer & C. J. Sunde*, J. Amer. Chem. Soc. **51**, 3273 (1929).

[5] Über EMK-Messungen von alkoholischen Acetatpuffern siehe u. a. *A. Thiel* und *D. Greig*, Z. physik. Chem., Abt. A **172**, 275 (1934).

Laboratoire de Chimie B. Sorbonne, Paris.

Contribution à l'étude des caractères analytiques des chlorites.

Par

Josette Morandat et Clément Duval.

Avec 3 figures.

(Reçu le 8 mars 1950.)

Les chlorites sont restés, jusqu'à ces derniers temps, des curiosités de laboratoire, à cause de leur préparation et de leur conservation difficiles. Leur faible stabilité dans le milieu où ils prennent naissance, s'opposait à la recherche de caractères analytiques précis; c'est pourquoi, le premier Rapport de la Commission des Réactifs nouveaux de l'Union internationale de Chimie ne mentionne aucun test pour l'ion ClO_2-correspondant. Le 3e Rapport de la même Commission en signale trois (page 154) qui ne sont d'ailleurs pas reproductibles et qui n'ont pas résisté à l'examen critique du 4e Rapport. Dans la litérature chimique courante, on ne trouve guère que des indications du caractère oxydant vis-à-vis de l'iodure de potassium, réaction non spécifique, comme l'on devine.

Mais, les chlorites, et en première ligne, celui de sodium, sont devenus, depuis quelques années, des produits de grande industrie chimique et ils reçoivent, à ce titre, des applications pour le blanchîment. C'est pourquoi, il nous a semblé opportun d'entreprendre, sur un produit pur, parfaitement défini (mis à notre disposition par la Société d'Electrométallurgie d'Ugine) une étude systématique pour découvrir des méthodes de recherche qualitative de l'ion ClO_2^-, valables, autant que possible, en présence de chlorates et d'hypochlorites, puis, éventuellement, de découvrir une méthode de dosage colorimétrique.

Il ne pouvait s'agir, dans une recherche scientifique, d'essayer les uns après les autres, tous les réactifs rangés sur les étagères du laboratoire. Nous avons préféré raisonner par analogie et développer, au préalable, quelques points de ressemblance entre les ions monovalents ClO_2^- et NO_2^-, dans lesquels le chlore et l'azote ont tous deux la valence principale 3. On sait, en effet, que le bioxyde de chlore ClO_2 et le peroxyde

d'azote NO_2, anhydrides mixtes à nombre impair d'électrons, sont capables de réagir sur l'eau et les bases suivant deux groupes de réactions parallèles:

$$2\,ClO_2 + H_2O = HClO_3 + HClO_2,$$
$$2\,NO_2 + H_2O = HNO_3 + HNO_2,$$

et

$$2\,ClO_2 + NaOH = NaClO_3 + NaClO_2,$$
$$2\,NO_2 + NaOH = NaNO_3 + NaNO_2.$$

Par leur position intermédiaire, les chlorites doivent donc être tantôt oxydants, tantôt réducteurs et présenter des réactions de dismutation.

On sait avec quelle facilité le groupement NO_2 s'engage dans des nitrites complexes, notamment des nitrites triples, d'une part, avec quelle facilité, il réagit sur les arylamines primaires pour donner des diazoïques, puis, ultérieurement, des azoïques et des dérivés azoaminés, lesquels sont doués, en règle générale, de vives colorations, mises à profit, depuis Griess pour la teinture et pour la recherche et le dosage des nitrites, d'autre part. Il nous fallait donc, avant de nous engager dans ce chemin qui paraissait prometteur, prouver encore plus, l'analogie de structure entre les groupements ClO_2 et NO_2. Nous croyons y avoir apporté deux sortes de preuves:

a) une analogie mise en évidence par les spectres d'absorption infrarouges;

b) une analogie d'ordre chimique en engageant ce groupement ClO_2 dans des complexes cobaltiques bien choisis.

Analogies des ions chloreux et nitreux.

A — *Spectres d'absorption infrarouge des chlorites.* — Les corps du type XO_2 sont rares en chimie minérale. A côté des nitrites et des chlorites, on connait les métaborates et les hypophosphites. Ces derniers n'ont pas été étudiés, à notre connaissance pour l'absorption. Les nitrites ont eu leur structure établie à l'aide des spectres Raman de solutions, des spectres infrarouges de poudres et des spectres de diffraction par rayons X. L'ion NO_2 est un type de structure angulaire à 3 masses. On a pu établir que la distance N-O vaut 1,13 Å et que l'angle β oscille de 120 à 130°. La distance N-O de 1,13 Å se trouve d'ailleurs dans le chlorure de nitrosyle ClNO. La méthode des poudres, appliquée entre 6 et 15 μ avait donné autrefois à *J. Lecomte* et *C. Duval* (recherches non publiées), le tableau suivant des fréquences:

Fig. 1.

Nitrites de	Na		1212 F		1589 mF	
	K	823 aF	1210 F		1602 mF	
	Ag	817 ?	1219 F	1519 F		
	Ba	819 aF	1242 F			1706 F

Or, on sait qu'un système à 3 masses vibrantes non linéaires, doit présenter, d'après la formule de sélection $v = 3n\text{-}6$, trois fréquences actives $\gamma_1, \gamma_2, \gamma_3$, dans la diffusion et dans l'absorption. Ces trois fréquences sont représentatives des modes de vibration ci-dessous:

Fig. 2.

D'autre part, le métaborate de plomb $Pb(BO_2)_2$, présente dans le même domaine spectral les fréquences suivantes:

716 mF 957 . 1412 F cm^{-1}.

Nous avons obtenu, de notre côté, les spectres d'absorption infrarouges, assez bons, relatifs aux chlorites de plomb et d'argent, à l'état solide, à l'aide du spectromètre à sel gemme de Lecomte et Lambert. Les autres sels de cette famille s'écrasant mal n'ont pas donné de résultats acceptables. De plus, le chlorite de plomb, même à l'état solide, est instable; il subit une dismutation à sec, comme l'accuse son spectre qui présente pour 966 cm^{-1}, c'est-à-dire 10,35 μ, une bande forte due au chlorate. Les fréquences mesurées avec ces deux sels se rangent dans le tableau suivant:

Chlorites de	Pb	793 ?	885 F	(966 F)	1136 (floue)
	Ag	790 f	840 F		1129 (floue)

Il est facile d'identifier avec les modes de vibration donnés dans la figure ci-dessus, les bandes d'absorption ainsi mesurées. On sait que les vibrations dites de déformation doivent posséder des fréquences plus basses que les vibrations de valence. Par suite, nous pouvons immédiatement attribuer les bandes de 885, 840 et 716 cm^{-1}, à la vibration γ_2. Ainsi qu'on le sait, sur d'autres exemples, les vibrations γ_1 et γ_3 se placent dans la même région et peuvent même se confondre si la dispersion du spectrographe n'est pas suffisante. Elles sont représentées par les bandes floues dans les spectres des chlorites et par la bande 1412 cm^{-1} du métaborate. C'est pourquoi, nous nous proposons de donner dans un autre Recueil, le spectre détaillé obtenu avec un appareil plus dispersif.

B — *Préparation de complexes chlorités.* — Nous avons eu en vue la préparation de deux complexes cobaltiques où le groupement ClO_2 devrait figurer dans le cation et dans l'anion. Nous avons fixé notre choix sur les corps analogues au chlorure de cobaltinitropentammine ou chlorure xanthocobaltique $[Co(NO_2)(NH_3)_5]Cl_2$ et au cobaltinitrite de sodium $Na_3[Co(NO_2)_6]$ qui donnent des dérivés insolubles, caractéristiques.

a) On porte pendant un quart d'heure, au bain-marie maintenu à 50°, un mélange de 1 g. de chlorure purpuréocobaltique, 10 ml d'eau et 2,5 ml d'ammoniaque à 10%; on filtre au besoin, puis, reprend par 2 gouttes d'acide chlorhydrique normal et verse, d'un seul coup, 1 g de chlorite de sodium dissous dans 5 ml d'eau. Il apparaît une liqueur de teinte jaune, un peu plus brune que celle donnée par le chlorure xanthocobaltique. Cette liqueur n'est pas stable; au bout de 12 heures, elle devient rose (chlorure cobalteux) et les moyens ordinaires de précipitation avec l'éthanol et l'acide chlorhydrique concentré donnent un produit solide de couleur brun-rouge qui ne paraît pas pur.

La liqueur contenant ce chlorure jaune fournit des précipités tout à fait identiques à ceux donnés par le chlorure xanthocobaltique, à savoir, avec le cobaltinitrite de sodium, le chromate de potassium, l'oxalate d'ammonium, le sel d'Erdmann, le pyrophosphate de potassium, etc.

b) On traite une solution aqueuse concentrée de 1 g de nitrate cobalteux par quelques gouttes d'acide acétique, puis, par 1 g de chlorite de sodium solide. Une partie de ce chlorite oxyde le cobalt à la trivalence, une autre s'y combine en donnant une liqueur jaune-brun qui ne fournit pas toutefois de précipité avec les sels de potassium, mais en donne avec les sels de césium et de thallium. Par les moyens habituels de précipitation avec différents alcools, le cobaltichlorite supposé n'a pu être isolé à l'état solide.

L'analogie de teintes et de réactions, à défaut d'analyse précise, peut nous permettre de supposer que le groupement ClO_2 est capable de remplacer le groupement NO_2 dans ces complexes.

Recherche des chlorites à l'aide des arylamines.

De toutes les amines primaires (diamines, amino-acides, amino-phénols, etc.) essayées en vue de faire des composés analogues aux sels de diazonium, nous n'avons retenu que 3 corps: la benzidine, la tolidine et l'o-dianisidine, à la fois, à cause de l'intensité des colorations et pour leur stabilité relative.

Ensuite, comme agent de copulation, nous avons porté notre choix sur le β-naphtol pour le groupe des phénols et sur l'α-naphtylamine pour le groupe des amines. Ces réactifs se trouvent actuellement dans le commerce en France. Ce sont aussi ceux qui servent à rechercher l'ion NO_2, mais, ainsi que nous nous en sommes assurés, il y a fort peu de chance pour que dans une analyse, on trouve un chlorite et un nitrite associés, en raison du pouvoir oxydant du premier pour le second. Nous allons alors porter notre effort sur la sélection des réactions donnant des résultats tangibles avec les chlorites en présence des chlorates et des hypochlorites.

Essai avec la benzidine et l'α-naphtylamine.

a) *sur plaquette.* Nous avons utilisé uniformément une solution à 1% de benzidine dans l'acide acétique à 20%. Le réactif copulant s'obtient en dissolvant 0,05 g d'α-naphtylamine dans 10 ml d'eau, portant à l'ébullition, filtrant, ajoutant 25 ml d'acide acétique cristallisable et étendant à 100 ml.

On dépose dans l'ordre, 1 goutte de la solution de benzidine, 1 goutte de la solution à essayer, 1 goutte de solution d'α-naphtylamine. On remue avec une aiguille de verre. En l'espace de quelques minutes, on observe les changements de teinte suivants dans le cas de la présence d'un chlorite: d'abord une teinte rose uniforme qui vire au lilas, puis au gris. La teinte lilas semble due à un mélange de colorant quinoïde fourni par la benzidine et le chlorite qui agit sur elle comme oxydant et la teinte bleue, au corps organique analogue aux diazoïques. Une expérience de chromatographie faite sur une colonne de poudre de quartz nous l'a prouvé. La limite de sensibilité est meilleure que 5 γ en chlorite de sodium.

b) *Sur papier à touche.* On ajoute les substances réagissantes dans le même ordre. En versant le chlorite sur la benzidine, on observe un cercle bleu; en ajoutant ensuite l'α-naphtylamine, il apparaît du centre vers la périphérie, une succession d'anneaux: gris-bleu, rose faible, jaune, vert et bleu.

Limite de sensibilité: Cet aspect se maintient jusqu'à 20 γ de chlorite de sodium; pour 10 γ, la teinte reste bleue, ce qui n'est évidemment plus spécifique puisque tous les oxydants agissent de la même manière.

c) *En microtube.* Les réactifs étant toujours versés dans le même ordre et le tube étant agité, on observe sans chauffer, une teinte bleue d'abord, à laquelle se mélange le dérivé copulé rose, ce qui donne du lilas.

La limite de sensibilité est 5 γ de chlorite de sodium.

Ces trois opérations ayant été faites avec des gouttes calibrées de volume 0,05 ml, nous en déduisons les limites de dilution suivantes par la formule de Feigl:

$$D \begin{cases} \text{Sur plaquette} & 10^{-4}, \\ \text{Sur papier} & 4.10^{-4}, \\ \text{En microtube} & 10^{-4}. \end{cases}$$

Essai avec la benzidine et le β-naphtol.

Au lieu de réaliser l'analogue d'un dérivé diazoaminé, nous avons songé à produire également l'analogue d'un dérivé azoïque.

La solution phénolique utilisée renferme 1 g de β-naphtol par 100 ml de soude normale.

a) *Sur plaquette.* On dépose dans l'ordre suivant: 1 goutte de la solution de benzidine précédente, 1 goutte de la solution à essayer et 1 goutte

de la solution de β-naphtol. On remue avec une aiguille de verre. Il se forme d'une manière permanente une teinte jaune-vert, mélange du composé d'oxydation de la benzidine et du complexe copulé jaune.

La teinte est encore nettement visible pour 50 γ de chlorite dans une goutte de 0,25 ml, mais, elle paraît moins utilisable que celle donnée avec l'α-naphtylamine.

b) *Sur papier à touche.* Les substances réagissantes étant apportées dans le même ordre, la tache circulaire bleue est décolorée en son centre.

c) *En microtube.* Il apparaît un précipité jaune verdâtre, peu caractéristique, encore visible pour 50 γ de chlorite.

Interférences. Pour les 6 essais qui précèdent, l'ion chlorique ClO_3^- ne produit aucun trouble.

L'ion hypochloreux ClO^-, à forte dose, donne une coloration bleue intense qui masque les aspects dus au chlorite. Sur papier à touche, on observe une tache centrale marron et orange, puis, des anneaux vert et jaune, sur fond jaune pâle.

L'ion chlorhydrique Cl^- (de ClK) détermine sur plaquette, une teinte jaune-saumon qui gêne également dans la recherche des chlorites.

En conclusion de ce premier groupe de recherches, nous préconisons l'emploi de benzidine et d'α-naphtylamine pour la recherche à la goutte des chlorites, en donnant la préférence à l'essai sur plaquette ou en microtube, cet essai étant valable en présence des chlorates, mais non des hypochlorites et des chlorures.

Essai avec la tolidine et l'α-naphtylamine.

Nous avons utilisé uniformément une solution à 1 % d'o-tolidine dans l'acide acétique à 20 %. L'α-naphtylamine est dissoute comme ci-dessus.

a) *Sur plaquette.* On dépose dans l'ordre: une goutte de cette solution de tolidine, une goutte de la solution à essayer; il se développe une teinte vert-bleu, puis, après adjonction d'une goutte de la solution d'α-naphtylamine et agitation, on observe une teinte lilas passant progressivement au gris-bleu et au bleu-vert.

Limite de sensibilité: 5 γ de chlorite de sodium.

b) *Sur papier à touche.* Les substances réagissantes sont versées dans le même ordre. Au contact du chlorite et de la tolidine, on observe un cercle bleu-vert; en ajoutant ensuite l'α-naphtylamine, il se forme du centre vers la périphérie, une succession d'anneaux jaune-serin, vert et bleu.

Limite de sensibilité: 20 γ de chlorite de sodium.

c) *En microtube.* Les réactifs étant toujours versés dans le même ordre et le tube étant agité, on obtient une teinte rose qui donne du gris au bout de quelques minutes.

Limite de sensibilité: 5 γ de chlorite de sodium.

Nous pouvons déduire les limites de dilution suivantes de ces trois dernières opérations:

$$D \begin{cases} \text{Sur plaquette} & 10^{-4}, \\ \text{Sur papier} & 4.10^{-4}, \\ \text{En microtube} & 10^{-4}. \end{cases}$$

Si, au lieu de dissoudre la tolidine dans l'acide acétique, on en fait une solution dans l'acide chlorhydrique N/5, on observe, sur la plaquette, une teinte jaune uniforme, avec une limite de sensibilité de $5\,\gamma$ de chlorite. Sur papier, en versant le chlorite sur la tolidine, on observe un cercle vert-jaune entouré d'un anneau bleu. En ajoutant l'α-naphtylamine, il se forme du centre vers la périphérie, une succession d'anneaux jaune, vert, bleu, jaune. La limite de sensibilité vaut, alors $20\,\gamma$ en chlorite.

Même aspect dans une couche de gélatine.

Dans cette série parallèle d'essais, l'emploi d'acide chlorhydrique abaisse le p_H, et, par conséquent, détruit la coloration bleue fournie par la tolidine et le chlorite, ce qui fait apparaître en jaune le dérivé de copulation. Nous mettons les deux variétés de méthodes sur le même plan.

Essai avec la tolidine et le β-naphtol.

La solution d'o-tolidine et celle de β-naphtol sont préparées comme il est dit ci-dessus.

Sur plaquette, sur papier, en microtube, on observe d'abord une teinte bleu-vert, puis, au contact de β-naphtol, on obtient un précipité grisâtre, peu caractéristique, avec une limite de sensibilité de $50\,\gamma$ pour le chlorite de sodium.

En conclusion de ces 6 essais avec la tolidine, il faut rejeter l'usage du β-naphtol et considérer comme équivalentes, les solutions de la diamine dans l'acide acétique et dans l'acide chlorhydrique. Nous mettons aussi sur le même plan, les recherches effectuées avec la benzidine et la tolidine, avec une préférence, toutefois, pour la recherche avec la tolidine, sur papier à touche. Tout ce qui concerne la question des interférences est valable dans le cas de l'emploi de la tolidine.

Essai avec l'o-dianisidine et l'α-naphtylamine.

La solution d'anisidine employée contient 1 g de base dans 100 g d'acide acétique à 20%. La solution d'α-naphtylamine est la même que celle utilisée plus haut.

a) *Sur plaquette.* On dépose dans l'ordre, une goutte de la solution de dianisidine, une goutte de la solution à essayer; il se développe une teinte gris-vert; puis, après addition d'une goutte de la solution d'α-naphtylamine on observe une teinte lilas, passant progressivement au grisâtre avec des reflets vert olive.

Limite de sensibilité: $5\,\gamma$ de chlorite de sodium.

b) *Sur papier à touche.* Les substances réagissantes sont ajoutées dans le même ordre que ci-dessus. En versant le chlorite sur la dianisidine, il apparaît un cercle vert; en ajoutant l'α-naphtylamine, on observe du centre vers la périphérie, la formation d'anneaux saumon, vert foncé et vert clair.

Limite de sensibilité: mieux que 5 γ de chlorite de sodium.

c) *En microtube.* Les réactifs étant toujours versés dans le même ordre et le tube étant agité, il se développe une teinte lilas, virant au bout de quelques instants, au jaune foncé.

Limité de sensibilité: 5 γ de chlorite de sodium.

Pour ces trois opérations, nous pouvons déduire les limites de dilution suivantes:

$$D = 10^{-4}.$$

Remarques. Des essais parallèles où l'α-naphtylamine est remplacée par le β-naphtol, nous conduisent à penser que les teintes grisâtres obtenues présentent moins d'intérêt que les précédentes.

Interférences. Mêmes observations que dans le cas de l'emploi de la benzidine.

Recherches diverses avec des corps minéraux.

a) *Réactions colorées.* Nous avons voulu vérifier jusqu'à quel point les travaux exécutés par *O. Erämetsa*[1] étaient reproductibles. Ils paraissent avoir été effectués en solutions très concentrées et sur des solutions impures de chlorites. Les essais les plus sûrs sont les précipités avec le nitrate mercureux (blanc-jaune), avec le nitrate de plomb (jaune); cependant nous ne les retenons pas comme peu caractéristiques.

C'est encore une réaction bien connue avec les nitrites que nous conseillons d'utiliser, celle qui est donnée avec une solution acétique de sulfate de cuivre.

Le réactif est une solution aqueuse de sulfate à 0,4% de cuivre.

Sur la plaquette ou dans le microtube, on verse une goutte de réactif, plus une goutte d'acide acétique cristallisable, et, enfin, une goutte de la solution à essayer. Il se développe immédiatement une coloration verte, visible pendant plusieurs jours.

Les chlorates ne donnent pas cette réaction.

Les hypochlorites seuls ne la produisent pas non plus. Bien mieux, en solution concentrée, ils renforcent la coloration verte donnée par le chlorite. Les chlorures ne gênent pas non plus.

La limite de sensibilité est 20—25 γ par goutte de 0,25 ml. Cet essai est donc *moins sensible* que celui aux diamines, mais il est *plus spécifique*.

b) *Réaction cristalloscopique.* On sait, d'autre part, que les nitrites donnent avec une grande facilité des complexes vulgairement appelés *nitrites triples*, très utilisés en analyse, en particulier, dans les essais sous

le microscope. Tout à fait caractéristiques sont les cristaux correspondants à la formule $[Cu(NO_2)_6]PbK_2$.

Nous avons reproduit quelques unes de ces expériences en remplaçant un nitrite par un chlorite. La recherche que nous avons sélectionnée est précisément celle fournie par le chlorite triple de cuivre, de plomb et de potassium.

Fig. 3.

Le réactif ne se conserve pas; il s'obtient, au moment de l'emploi, en mélangeant des volumes égaux de solutions aqueuses à 5% d'acétates de cuivre, de plomb et de potassium et filtrant si nécessaire.

Le mode opératoire est très simple. Sur une lamelle porte-objet, on dépose une microgoutte (0,03 ml) du réactif précédent, puis, une microgoutte de l'essai (L'ordre inverse donne aussi de bons résultats). On laisse évaporer librement et constate la formation de cristaux jaune pâle, en feuilles de fougère, disposés en croix comme l'indique la figure ci-contre, si l'essai contient un chlorite.

Les chlorates et les hypochlorites ne troublent pas cette réaction. Les cristaux sont encore très nets pour une teneur de 50 γ de chlorite de sodium par goutte de 0,03 ml.

Essais de détermination quantitative.

Les colorations diverses que nous avons obtenues au cours des essais précédents devaient nous inciter à étudier une réaction colorimétrique pour le dosage des chlorites, dosage que l'on ne sait pas encore faire d'une façon directe et qui s'impose pourtant à l'heure actuelle. Mais, comme nous le savons, les solutions de chlorite sont instables, de sorte que tous nos essais pour obtenir des nombres reproductibles sont restés infructueux.

Les expériences ont été effectuées, soit avec le photocolorimètre de Lange, soit avec le photocolorimètre Jouan et ont porté surtout sur les solutions suivantes qui nous ont paru les plus stables:

acide sulfanilique + chlorite + β-naphtol (solution jaune dans l'éthanol),
benzidine + chlorite + β-naphtol (ibid.),
pyrocatechol + chlorite (teinte jaune dans l'eau),
benzidine (ou tolidine) acétique + chlorite + α-naphtylamine (teinte rose mauve dans l'alcool),
sulfate de cuivre en milieu acétique + chlorite (teinte verte dans l'eau).

Pour cette dernière liqueur, l'examen avec la cellule ne montre aucune variation de sensibilité. Le dosage pourrait alors se faire par examen visuel, par exemple, dans un colorimètre Duboscq. Les courbes d'étalonnage réalisées avec les autres liqueurs nous paraissent varier trop irrégulièrement pour devoir être conservées. Aucune d'elles ne suit la loi de *Lambert-Beer*. A la rigueur, et en attendant la découverte d'une coloration stable, on pourrait préconiser l'emploi de la benzidine ou de la tolidine acétique, *en précisant le temps au bout duquel il faut faire la lecture*, comme cela se fait journellement, au pis-aller, dans de nombreuses colorimétries industrielles.

Résumé.

Les résultats obtenus au cours de ce travail découlent d'une analogie de formule, d'une analogie de constitution trouvée à l'aide des spectres d'absorption infrarouges et d'une aptitude à donner certains complexes cobaltiques que présentent les *chlorites* et les *nitrites*.

1° Ces analogies nous ont permis de proposer pour la recherche de l'ion ClO_2 seul ou en présence des ions chlorique et hypochloreux qui l'accompagnent toujours, trois groupes de réactions, la première basée sur la copulation avec une amine ou un phénol, de produits colorés obtenus avec trois diamines primaires homologues, la deuxième, consistant en une coloration verte fournie par une solution acétique de cuivre. La troisième réside dans la production de cristaux caractéristiques dus à un chlorite triple de cuivre, de plomb et de potassium.

2° Les deux dernières réactions ne sont pas influencées par la présence des chlorates et des hypochlorites. Leur limite de sensibilité est de l'ordre de 25 γ par goutte de chlorite de sodium.

3° Les réactions de copulation sont plus sensibles (mais infiniment moins que dans le cas des nitrites) et permettent souvent de déceler 5 γ de chlorite par goutte; celles que nous avons sélectionnées utilisent l'action des chlorites sur la benzidine, la tolidine et l'o-dianisidine. Les réactions de coloration obtenues sont valables en présence des chlorates, mais non des hypochlorites.

4° Les dosages colorimétriques que nous avons essayés semblent se heurter à la grande instabilité des chlorites. On ne peut pas les recommander d'une manière sûre; cependant notre préférence pourrait aller au dosage, par examen visuel, de la coloration verte fournie avec une solution acétique de cuivre.

Zusammenfassung.

Die in der vorliegenden Arbeit erzielten Resultate ergeben sich aus der Analogie der chemischen Formel, aus der durch Messung des Infrarotspektrums ableitbaren Analogie der Konstitution von *Chloriten* und *Nitriten*, sowie aus deren Fähigkeit zur Bildung bestimmter Kobalt-Komplexverbindungen.

1. Diese Analogien veranlaßten uns, zum Nachweis des Chlorit-Ions allein oder in Gegenwart von Chlorat und Hypochlorit, die seine ständigen Begleiter sind, drei verschiedene Reaktionstypen heranzuziehen. Deren erster beruht auf der Kupplung mit einem Amin oder einem Phenol. Es wurden gefärbte Produkte mit drei homologen primären Aminen erhalten. Die zweite Reaktion führt zur Grünfärbung mit Kupferacetat-Lösung. Die dritte ergibt die Bildung von charakteristischen Kristallen eines Kalium-Kupfer-Bleichlorits.

2. Die beiden letztgenannten Reaktionen werden durch die Anwesenheit von Chlorat und Hypochlorit nicht beeinflußt. Die Empfindlichkeitsgrenze liegt bei etwa 25 γ Natriumchlorit im Tropfen Lösung.

3. Die Kupplungsreaktionen sind viel empfindlicher (aber viel weniger empfindlich als bei Nitriten) und gestatten meist, 5 γ Chlorit im Tropfen festzustellen. Wir haben hierfür die Umsetzung von Chlorit mit Benzidin, Tolidin und o-Dianisidin herangezogen. Diese Reaktionen sind bei Anwesenheit von Chloraten, nicht aber von Hypochloriten verwertbar.

4. Die von uns versuchte colorimetrische Bestimmung scheitert offenbar an der sehr geringen Beständigkeit der Chlorite. Wir können dieses Verfahren nicht als genaue Methode empfehlen. Dennoch mag unsere Vorarbeit etwa durch Verwertung der mit Kupferacetat erzielbaren Grünfärbung, zu einer quantitativen Methode führen.

Summary.

The results obtained in the course of this study stem from the fact that *chlorites* and *nitrites* are analogous in formula and in constitution as found by means of their infra red spectra, and from their aptitude to produce certain cobaltic complexes.

1. These analogies have made it possible to propose three groups of reactions for the detection of the ClO_2^- ion, either alone or in the presence of the chloric and hypochlorous ions which always accompany the chlorite ion. The first is based on the coupling with an amine or phenol of the colored products obtained with three primary homologous diamines. The second consists of a green color formed by an acetic solution of copper. The third is based on the production of characteristic crystals of a triple chlorite of copper, lead and potassium.

2. The two latter reactions are not affected by the presence of chlorates and hypochlorites. Their limit of sensitivity is of the order of 25 γ per drop of sodium chlorite.

3. The coupling reactions are more sensitive (but infinitely less than in the case of nitrites) and often allow the detection of 5 γ of chlorite per drop. Those which the authors have chosen employ the action of chlorites on benzidine, tolidine and o-dianisidine. The color reactions obtained are valid in the presence of chlorates but not of hypochlorites.

4. The colorimetric determinations that the authors have attempted appear to be adversely affected by the great instability of the chlorites. They cannot be recommended without reservations. However, preference may be given to the method employing visual examination of the green color produced with an acetic solution of copper.

Bibliographie.

[1] Suomen Kemistilehti. **17** A 93 (1944); Chem. Abstr. **40**, 7076 (1946).

Zur Reingewinnung von Substanzen durch Warmabsaugen. III.*

Von

Josef Lindner, Innsbruck.

Mit 2 Textabbildungen.

(Eingelangt am 18. März 1950.)

In Mitteilung II[2] wurde die Möglichkeit aufgezeigt, aus dem binären Gemisch von 2-Äthyl- und 2,3-Dimethylcinchoninsäuremethylester im Wege des „Warmabsaugens" die beiden einheitlichen Ester zu gewinnen. Dies ist der Vorgang, der nach mehrmaliger Erprobung in einer Reihe synthetischer Arbeiten[3] im Jahre 1941 in einer ersten Mitteilung[1] (I) dargelegt worden war. *J. v. Braun*, *W. Gmelin* und *A. Schultheiß*[4], die das Estergemisch als erste in der Hand hatten, sind der Meinung, daß ihnen die Zerlegung in die einheitlichen Substanzen durch einfaches Absaugen des bei 40° verflüssigten Anteils mit porösem Ton gelungen sei. *L.* und *A. Kofler*[5] teilen diese Meinung und stellten den Vorgang des Absaugens mit der von mir angewandten Arbeitsweise in eine Parallele. Diese Auffassung konnte als unzutreffend nachgewiesen werden. Die folgerichtige Durchführung des *Warmabsaugens*, das sich auf wesentlich andere Grundlagen stützt (s. u.), hat dagegen zu den einheitlichen Verbindungen geführt.

Neue Versuche auf dem Gebiet, die auf Auffindung eines Trennungsverfahrens sonst üblicher Art, womöglich mit mengenmäßig günstiger Ausbeute an beiden Estern im Sinne einer präparativen Darstellung und damit zugleich auf eine Bestätigung der gewonnenen Ergebnisse abzielten, führten nach zahlreichen Versuchen nur zu Teilerfolgen mit ebenfalls ungünstiger Ausbeute, so daß zur Erlangung schärferer Schmelzpunkte wieder die Anwendung des Absaugeverfahrens in Betracht kam. Es ist naheliegend anzunehmen, daß *v. Braun* und Mitarbeiter durch

* Als Mitteilung I[1] und II[2] werden im folgenden wegen der mehrmals erforderlichen Bezugnahme zwei vorangegangene Abhandlungen bezeichnet, die in ihrem Titel eine solche Numerierung nicht aufweisen.

ähnlich unbefriedigende Erfolge auf den von ihnen angegebenen ungewöhnlichen Weg der Trennung gekommen sind.

Im ganzen hat demnach die Methode des Warmabsaugens auf der in Mitteilung I[1] skizzierten Grundlage im gegebenen konkreten Fall die zur Kennzeichnung zweier gleichzeitig auftretender Isomerer erforderliche Reingewinnung, die auf andere Weise schwer oder nicht erreichbar ist, ermöglicht. Der Erfolg liegt darin, daß neben dem Ester B der schwer zugängliche, leicht schmelzbare Ester A überhaupt in reiner Form gefaßt werden konnte, so daß die Ermittlung seiner chemischen Eigenschaften und physikalischen Konstanten ermöglicht ist. Auch mehrere aus den oben genannten synthetischen Arbeiten[3] hervorgegangene Verbindungen konnten dank dieser Absaugmethode als bekannte chemische Individuen in der Literatur verzeichnet werden. Es kann damit in manchen Fällen der Hauptzweck, in anderen doch ein wesentlicher Zweck einer Untersuchung erreicht sein. Die Aufgabe, solche Verbindungen präparativ in vorteilhafter Ausbeute zugänglich zu machen, wurde auf diesem Wege nicht zu lösen versucht.

Auf Voraussetzungen, unter denen die Anwendbarkeit der Methode eine Einschränkung erfährt oder aufgehoben erscheint, wurde in Mitteilung I hingewiesen. Im Sinne der dort gegebenen Darstellung war mit „Teilverflüssigung und Warmabsaugen", wofür hier das kürzere „Warmabsaugen" vorgeschlagen sei, der Absaugvorgang bei erhöhter und steigender Temperatur gemeint, der auf die Reingewinnung einer bestimmten Einzelsubstanz ausgeht. Handelt es sich wie oben um die Gewinnung beider Bestandteile einer binären Mischung, so sind in der zunächst vorzunehmenden Abtrennung der eutektischen Schmelze und in der Änderung des Mischungsverhältnisses dieser Schmelze, um darauf das Absaugverfahren anwenden zu können (s. Mitteilung I und II), Vorbereitungsarbeiten zu erblicken.

Im Vergleich zu den älteren Arbeiten einschlägiger Art, die bei ungefährer Einhaltung und Steigerung der Temperaturen mühelos befriedigende Ergebnisse lieferten, war zur Reingewinnung des 2-Äthylcinchoninsäuremethylesters (Substanz A) ein sorgfältiger und präziser Vorgang erforderlich, auch im Gegensatz zum 2,3-Dimethylcinchoninsäuremethylester (Substanz B). Eine Erklärung dafür kann aus dem typisch einseitigen Schmelzdiagramm beider Verbindungen (s. Mitteilung II) abgelesen werden, da der geringe Abstand der eutektischen Temperatur (35 bis 36°) vom Schmelzpunkt von A (41°) gegenüber jenem von B (122,5°) eine entsprechend schärfere Abstufung der Absaugtemperaturen bedingt. Möglicherweise wirkte noch ungünstig, daß das Mischungsverhältnis nach der Vornahme der Jodidfällung (s. Mitteilung II) nicht weit vom eutektischen abwich. Die auftretenden Schwierigkeiten haben zu einer aufmerksameren Beobachtung und zu

Vervollkommnungen im Arbeitsverfahren geführt, die teilweise schon in Mitteilung II zur Geltung kamen. In der vorliegenden Mitteilung soll ein Überblick über die älteren Arbeitsweisen und ein Bericht über die erzielten Fortschritte gegeben werden.

Ausführungsarten.

Der Vorgang des Warmabsaugens stellt im ganzen betrachtet einen der vielen Fälle einer Trennung von fester und flüssiger Substanz dar, der im Experiment eine Anpassung an besondere Bedingungen erfordert. Die Ausführung wurde fast stets im Ausmaß von Mikrooperationen vorgenommen, doch war bei der Ankündigung einer technischen Vervollkommnung in Mitteilung I auch eine Umgestaltung für präparative Zwecke in Aussicht genommen. Erwägungen zur Schaffung einer Vorrichtung, um das Absaugen durch Verreiben auf größeren Tonplatten bei erhöhter, genau einzuhaltender Temperatur und doch unter Beobachtung vorzunehmen, haben zu keiner Lösung hinreichender Einfachheit geführt. Auch die geplante Konstruktion einer Einrichtung nach Art von Kugelmühlen mit porösen Füllkörpern ist nicht zur Durchführung gelangt.

Die Isolierung des Esters A in größerem, den Mikromaßstab überschreitendem Ausmaß wurde nach Mitteilung II auf Tonplatten der Größe 10 · 10 cm versucht, wobei die erforderliche, mäßig erhöhte Temperatur bis zu etwa 37° durch Überheizen des Zimmers erreicht werden konnte. Der Erfolg entsprach nicht voll den Erwartungen, weil die Temperatur nicht mit der Genauigkeit eingehalten werden konnte, die in diesem Fall durch die oben erwähnte Eigenart der Mischung erforderlich gewesen wäre. Der Vorgang mit Verreiben müßte sich sonst als besonders wirksam erweisen.

Das Warmabsaugen als Reinigungsmethode, hervorgegangen aus Erwägungen über den Schmelzvorgang in der Schmelzpunktkapillare, erscheint in diesem Zusammenhang als greifbar naheliegende Variation des allgemein üblichen Abpressens auf Ton bei Zimmertemperatur. Mit der Möglichkeit eines ähnlichen Vorgehens in einzelnen Fällen der Laboratoriumspraxis ist in Wahrheit bei der Abfassung der vorangehenden Mitteilungen (siehe dortselbst) auch gerechnet worden. Noch einen Schritt näher sind dem Problem offenbar *J. v. Braun* und Mitarbeiter mit ihrem Absaugvorgang gekommen, doch beweist gerade ihre unzutreffende Auffassung, daß sie den Weg einer physikalisch-chemischen Auslegung nicht beschritten haben.

Eine grundsätzlich ausführbare und auf größere Mengen anwendbare Trennung durch einen Absaugprozeß hat sich bei der allerersten Verarbeitung der präparativ erhaltenden Mischung der Ester A und B in der Benützung von Glasfiltergeräten nach Mitteilung II gefunden. Die Abtrennung des verflüssigten Anteiles vom festen durfte damit minder vollkommen als mit dem Abpressen auf Ton gelingen, doch hat der Vorgang den großen Vorteil, auch den ersteren Teil in freier Form als „Filtrat" zu liefern. Verwendet wurden Glasfiltertiegel (mit Ablaufrohr) oder Allihnsche Röhrchen mit Glasfilterboden nach dem Katalog von Schott & Gen. Diese wurden mittels einer Kautschukmanschette durch einen Aufsatz von der Form eines geraden Vorstoßes bzw. durch ein eingesetztes Rohr nach oben verlängert, um ein

tiefes Eintauchen in ein Wasserbad zu ermöglichen. Durch diese Röhren waren Glasstäbe mit Platten am unteren Ende zum Niederdrücken der Substanz eingeführt. Beim Absaugen wurde nach Angabe in Mitteilung II vorgegangen.

Es ist zu bemerken, daß dieser erste Trennungsprozeß, obzwar bei 37.5° vorgenommen, nicht ein Warmabsaugen im Sinne der Mitteilung I darstellt, seinem Wesen nach aber dem Absaugvorgang von *J. v. Braun* und Mitarbeitern an die Seite zu stellen ist. Der Vorgang könnte zwar in beiden Fällen auch als Reinigung von Substanz B ausgelegt und somit als erster Schritt zur Durchführung des Warmabsaugens bezogen auf B betrachtet werden, an den sich bei der eigenen Ausführung nach Mitteilung II auch im richtigen Sinne ein Absaugen bis 98° anschloß (Höchsttemperatur des Wasserbades), das auch die unvollständige Abtrennung des Esters A bei der tieferen Temperatur zur Geltung kommen ließ. Ein vollständiges Abweichen von der richtigen Auffassung liegt bei den älteren Autoren darin vor, daß der abgesaugte Teil als einheitliche zweite Komponente betrachtet wurde.

Die ein wesentliches Interesse beanspruchenden zahlreichen Absaugversuche wurden im Mikroverfahren und in den bisherigen Arbeiten überwiegend unter Verwendung von porösem Ton vorgenommen. Grundgedanke war, den in der Kapillare zu beobachtenden Schmelzvorgang in Berührung mit dem Ton vor sich gehen zu lassen und die verflüssigten Anteile nach Maßgabe ihres Entstehens durch Aufsaugen ihrer lösenden Einwirkung auf den festen Anteil zu entziehen. Die infolge der Temperatursteigerung trotzdem weiter auftretenden, aber verminderten Mengen von Flüssigkeit müssen eine Fortspülung der letzten Reste von Verunreinigung in die Tonmasse bewirken, ein Vorgang der dem Auswaschen eines Niederschlages mit möglichst wenig Waschwasser entspricht. Der Verlust an Reinsubstanz ist auf ein möglichst geringes Maß herabgesetzt. Da ein Verreiben auf der Tonfläche unter den Versuchsbedingungen nicht möglich ist, wird der Vorgang am besten bei sehr dünn aufgetragener Substanz zur Geltung kommen. In der Ausführung hat sich der Spielraum in der möglichen Wahl der Versuchsanordnung größer als erwartet ergeben.

Während das Warmabsaugen in den ursprünglichen Fällen ausgeübt wurde, indem die Substanz, frei sichtbar auf Tonscherben aufgepreßt und in weiten Röhren untergebracht, unter Beobachtung in einem Wasserbad erwärmt wurde, konnte der Vorgang nach den gewonnenen Erfahrungen in der Mitteilung I so vereinfacht werden, daß die Substanz zwischen zwei Scherben eingeschlossen in einem Trockenschrank erwärmt wurde. Während im Wasserbad auf langsame Temperatursteigerung geachtet wurde, konnte der Trockenschrank unter Verwendung eines Thermoregulators vorher auf die geeignete, durch Schmelzpunktbestimmung ermittelte Temperatur eingestellt werden. Der vorteilhafte Ablauf des Schmelzvorganges bei steigender Temperatur (siehe oben) war durch die langsame Durchwärmung der Tonstücke hinreichend gewährleistet.

Die unschwer erreichbaren günstigen Erfolge führten nach Mitteilung I noch zur erfolgreichen Erprobung eines Vorganges, bei dem anstatt Tonscherben Filtrierpapier zum Aufsaugen diente. Kleine Mengen der Substanz wurden zwischen zwei dünnen Lagen von Filtrierpapier verteilt und zwischen zwei vorher erwärmte Aluminiumblöcke gelegt, womit eine weitergehende Vereinfachung in der Vorrichtung und in der Handhabung erzielt war.

Nach den in Mitteilung I wiedergegebenen vergleichenden Versuchen hat sich jedoch der Reinigungsvorgang mit Tonscherben als gründlicher erwiesen als der einfachere mit Filtrierpapier und Aluminiumblöcken, womit ein Beleg für die Richtigkeit der vorangegangenen Erwägungen über die Art der Wirkung erbracht sein dürfte.

Aus den gleichen vorerwähnten Arbeiten[3] hervorgegangen ist auch die einfache modifizierte Arbeitsweise nach *L. Kofler* und *R. Wannenmacher*[6], die gleichfalls unter Verwendung von Filtrierpapier das Erwärmen auf dem von *Kofler* für Mikroschmelzpunktbestimmungen ausgearbeiteten Heiztisch vornehmen.

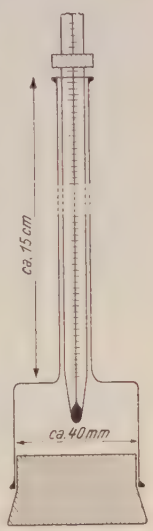


Abb. 1. Tulpe.

Neuere Arbeitsweisen.

Zufolge den höheren Ansprüchen zur Reingewinnung des Esters A wurden für diesen Zweck schon anfangs Tonscherben verwendet; als Wärmebad diente, schon mit Rücksicht auf die leicht erreichbare Temperatur von etwa 30 bis 40°, ein hohes Becherglas mit 3 Liter Wasser, das mühelos eine beliebig langsame Temperatursteigerung ermöglicht. Als Behälter zur Aufnahme der Tonstücke eignet sich ein Glasgefäß nebenstehender Form (Abb. 1), im nachfolgenden als Tulpe bezeichnet. Der untere Teil war 40 mm weit und mit einem gut passenden Gummistopfen verschlossen. Das nach oben führende, etwa 15 cm lange Rohr diente zum tiefen Eintauchen in das Wasserbad und zum Einschieben eines Thermometers, mit dessen Durchmesser es in Übereinstimmung gebracht war.

Zur Erwärmung wurde die Flamme unter dem Bad so eingestellt, daß die Temperatur nicht mehr als ein paar Grad über die voraussichtliche Absaugetemperatur stieg. Wurde vor dem Einsenken der Tulpe die Temperatur durch Entnahme von warmem und Nachfüllen von kaltem Wasser etwa 10 bis 15° unter die Versuchstemperatur erniedrigt, so war durch die gleichbleibend eingestellte Flamme bereits eine langsame Wiedererwärmung bewirkt, die in der Minute den Bruchteil eines Grades betragen soll. Auf Schwankungen des Gasdruckes ist dabei zu achten. Die Temperatur im Innenraum der Tulpe konnte als gleichmäßig betrachtet werden. Für Versuche bei 120°

wurde Paraffinöl in einem weiten hohen Rohr verwendet, das mit dem unteren Ende in ein größeres Bad mit rohem Öl tauchte und sich auf diese Weise mittelbar ebenfalls gleichmäßig langsam erwärmen ließ. Als Verschluß an der Tulpe empfiehlt sich in diesem Falle eine Schliffkappe.

Diese Vorrichtung bot die Möglichkeit, die Substanz auf dem Tonscherben bei guter Beleuchtung und dauernder Beobachtung langsam bis zum teilweisen Aufsaugen zu erwärmen, womit der äußerste, in Mitteilung II angeführte Erfolg erzielt wurde. Zumal bei den mit dem Wasserbad erreichbaren Temperaturen kann diese Einrichtung und Arbeitsweise zufolge ihrer Einfachheit als geeignete Form des Absaugvorganges auch in normalen leichteren Fällen betrachtet werden, auch bei Verteilung der Substanz zwischen zwei Tonscherben mit Verzicht auf die unmittelbare Beobachtung.

Die Reingewinnung des Esters A konnte nach den Ergebnissen der Mitteilung II als genügend erreicht und der Nachweis als erbracht gelten, daß der Trennungsvorgang *J. v. Brauns* und seiner Mitarbeiter die Verbindung nicht in einheitlicher Form geliefert hatte. Vom Standpunkt der Arbeitsmethode erwuchs aber gleichwohl ein Interesse daran, in diesem mit besonderen Ansprüchen verbundenen Falle zu einem vollkommen befriedigenden Abschluß zu gelangen. Dazu führte folgende Überlegung:

Die Gewinnung von A mit dem besten erreichten Schmelzpunkt von 40,0 bis 40,7° (nach Mitteilung II) hatte eine entsprechend hoch getriebene Temperatur mit ausreichender Zeit zur Auswirkung des Absaugvorganges beim Reinigungsprozeß, zugleich aber auch die rechtzeitige Unterbrechung der Temperatursteigerung vor der vollständigen Verflüssigung zur Voraussetzung. Beide Anforderungen sind bei beträchlich verunreinigten Substanzen mit weitem Schmelzbereich leicht erfüllbar und bewirken dabei eine sprunghafte Erhöhung des Schmelzpunktes; sie stellen aber höhere Ansprüche bei nahezu einheitlichen Substanzen mit angenähert scharfem Schmelzpunkt.

Mitspielen könnte noch der Umstand, daß das Ansaugen der geschmolzenen Substanz durch den Ton von der Verteilung und sonstigen Eigenschaften der noch festen Substanz, die ebenfalls eine Kapillarwirkung äußern wird, nicht unabhängig ist. Es galt im gegebenen Falle, den im letzten Stadium der Reinigung auftretenden Einflüssen besondere Beachtung zu schenken.

Die höchstzulässige Temperatur, die ohne vollständiges Schmelzen erreicht werden kann, würde man als knapp unter dem vorher bestimmten Schmelzpunkt liegend oder mit diesem zusammenfallend annehmen. Letzteres mit Rücksicht darauf, daß die Substanz bei der Erwärmung auf Ton einer Reinigung unterliegt. Die Erfahrungen haben jedoch vielfach gelehrt, daß die Substanzen oft merklich unter dem festgestellten Schmelzpunkt vom Ton vollständig aufgesogen wurden. Die eigenartige

Tatsache, daß das Schmelzen unter solchen Umständen mit jenem in der Kapillare nicht übereinstimmt, konnte durch zuverlässige Beobachtung des Vorganges in der Tulpe (nach obiger Beschreibung) oder im unten beschriebenen Abpreßrohr einwandfrei bestätigt werden. Die Abweichungen scheinen von mehreren Einflüssen abzuhängen und können mehrere Grade betragen. Durch ungleiche Temperatur der Thermometerkugel und der Substanz können sie aber nicht erklärt werden. Ein Erwärmen bis zur höchsten noch zulässigen Temperatur ist demnach nur unter unmittelbarer Beobachtung der Substanz im Versuch möglich. Ein Anhaltspunkt könnte in Mitteilung I, S. 256 oben gegeben sein.

Die genaue Beurteilung von Veränderungen an der Substanz auf Ton oder Filtrierpapier wird bei den fast ausnahmslos weißen organischen Substanzen durch die weiße Farbe der Unterlage wesentlich erschwert. Tonscherben kann durch Tränken mit Silbernitratlösung und Erhitzen eine von Weiß sich hinreichend abhebende Braunfärbung verliehen werden, doch wandte sich das Interesse in diesem Falle mehr einem geeigneten Filtrierpapier zu. Ein schwarzes Filtrierpapier (Nr. 551 der Firma Schleicher & Schüll) hat schon bei den Versuchen mit Aluminiumblöcken nach Mitteilung I Verwendung gefunden, für den Zweck aber keine volle Eignung gezeigt. Ein brauchbarer Behelf, solange ein geeignetes Fabrikat nicht erhältlich ist, hat sich auf folgendem Wege gewinnen lassen. Gewählt wurde das dickere Tupfreaktionspapier Nr. 601 der genannten Firma, dem ein größeres Aufsaugungsvermögen zuzuschreiben war. Es wurde, weil es Spuren von Substanz an organische Lösungsmittel abgab, mit Alkohol extrahiert, getrocknet und mit ammoniakalischer Silberlösung getränkt, die durch Fällung von Silbernitrat mit Lauge, Filtrieren, Waschen, Lösen in wenig Ammoniakwasser und Verdünnen auf 2% Silbergehalt hergestellt war. Das getränkte Papier wurde von der oberflächlich anhaftenden Flüssigkeit mit Filtrierpapier befreit, durch ein Gerüst von Glasfäden gestützt in eine 4%ige Formaldehydlösung gegeben und einige Zeit auf 60° erwärmt, darauf in gleicher Weise, von allen Seiten frei bespülbar, einige Stunden in fließendem Wasser ausgewaschen, zwischen Filtrierpapier abgepreßt und im Exsikkator getrocknet. Es wurde so in dunkelbrauner Färbung erhalten, von der sich weiße Substanz sehr gut abhob. Die Frage, ob eine chemische Einwirkung des feinverteilten Silbers auf die Substanz möglich ist, könnte in vereinzelten Fällen, etwa bei halogen- oder schwefelhaltigen Verbindungen aufzuwerfen sein.

Als weiterer Vervollkommnung gegenüber dem Absaugen in der Tulpe erschien noch eine Ergänzung der Wirkung durch mechanisches Abpressen erfolgversprechend. Der Vorteil konnte, eben bei Verwendung von Filtrierpapier anstatt Ton, in einfacher Weise erzielt werden.

Die vervollkommnete apparative Vorrichtung, bemessen für Mikro-Substanzmengen, beschränkt sich im wesentlichen auf zwei dünnwandige Glasröhren und einen Glasstab. Die eigentliche „Abpreßröhre" wurde in zwei Weiten von 7,5 und 10 mm erprobt, von denen die letztere der Beschreibung zugrunde gelegt sei. Sie ist etwa 15 cm lang, mit einem Korkbohrer von gleicher Weite derart in genauere Übereinstimmung gebracht, daß Scheibchen vom präparierten Tupfreaktionspapier, die mit dem gut geschärften Bohrer auf Korkunterlage ausgestanzt werden, ihren Querschnitt vollständig abschließen und mit dem Rand beim Einschieben um ein Geringes aufgebogen werden. Die zweite Glasröhre und der Stab sind so ausgewählt, das sie sich in der ersten Röhre gerade noch ohne Widerstand verschieben lassen. Rohr und Stab sind an einem Ende senkrecht und eben abgesprengt und abgeschliffen, das andere Ende der Röhre ist etwas ausgeweitet.

Das Abpreßrohr wird auf der einen (unteren) Seite mit einem festsitzenden Gummistopfen verschlossen, in die andere Öffnung schiebt man einen genau senkrecht zur Achse abgeschnittenen zylindrischen Korkstopfen von 10 bis 12 mm Höhe, der in der Röhre verschiebbar festsitzt. Luftdichter Verschluß wird nötigenfalls durch feine Rillen in der Mantelfläche behoben. Auf die obere Fläche des Stopfens legt man (allenfalls unter Zwischenschaltung von ein oder zwei Scheibchen gewöhnlichem Filtrierpapier) genau konzentrisch ein dunkles Scheibchen der obigen Art und schiebt Scheibchen samt Stopfen mit dem Glasstab bis auf den Gummistopfen nieder. In das Abpreßrohr schiebt man nun das zweite Rohr bis zum Aufsitzen auf dem Papierscheibchen. Bei dauernd senkrechter Stellung des Rohres läßt man von oben die feinkörnige Substanz auf das Scheibchen niederfallen in einer Menge, die etwa für drei bis vier Schmelzpunktbestimmungen in der Kapillare reichen würde. Durch Klopfen bewirkt man Verteilung auf der Papierfläche, während der Rand beim Herausnehmen der zweiten Röhre vorteilhaft von Substanz frei bleibt. Auch zwischen den Körnchen der Substanz soll die dunkle Papierfläche sichtbar sein.

Auf die obere Öffnung des Rohres wird jetzt ein zweiter gleicher Korkstopfen mit einem Scheibchen des präparierten Papiers auf der Unterseite aufgesetzt und mit dem Glasstab bis auf einen Abstand von etwa 15 mm von der Substanz hinuntergeschoben. Dieses Scheibchen soll zur Fixierung einen eben anliegenden Überzug auf der Unterseite des Korks bilden und wird mit einem größeren Korkbohrer ausgestanzt, so daß es mit einem Rand von etwa 1,5 mm über den Kork hinausragt. Es wird dann zunächst auf einen weichen Gummistopfen gelegt und mit dem ebenen Ende des genau konzentrisch aufgesetzten Glasstabes kräftig in die Kautschukmasse hineingedrückt (Vorgang der Mikrochemiker zur Formung von Platinschälchen). Richtige Abmessungen vorausgesetzt,

gelingt es nicht schwer, das gebildete Papierschüsselchen über die nötigenfalls etwas verjüngte Unterseite des Korks gestülpt in richtiger Lage mit diesem ins Rohr zu schieben (s. Abb. 2).

Diese etwas umständlich erscheinende Vorbereitung des Absaugversuchs wurde bei der Ausarbeitung als Notausweg gewählt und empfunden. Der richtige Behelf bestünde in einem Filtrierpapier von entsprechender Kartonstärke, das beim Ausstanzen flache Zylinderchen liefern sollte, die im Rohr unabhängig von der Korkbeilage verschiebbar wären. Diese böten zugleich den Vorteil eines größeren Aufsaugvermögens. Zur vollen Eignung für den vorliegenden Zweck sollten die Flächen außer einer dunklen Färbung noch eine glatte faserfreie Beschaffenheit aufweisen. Über die Zugänglichkeit eines solchen Fabrikates ist derzeit keine Aussage möglich.

Abb. 2. Beschickung des Abpreßrohrs.

Das nach obiger Angabe beschickte Abpreßrohr wird bei stets senkrechter Stellung mitsamt dem Glasstab in das bereitstehende, auf geeignete Temperatur gebrachte Wasserbad etwa 10 cm tief eingetaucht und eingespannt. Die Kugel eines Thermometers soll sich hart neben der Stelle der Substanz befinden. Auswahl und Erwärmung des Wasserbades stimmen mit den Angaben auf Seite 209 überein.

Die Substanz wurde in den Versuchen stets bei guter Beleuchtung und unter sehr langsamer Steigerung der Temperatur beobachtet und beginnt oft schon einige Grade unter dem vorher in der Kapillare ermittelten Schmelzpunkt zu schwinden, was zunächst auch durch einen Schrumpfungsprozeß vorgetäuscht sein kann. Die weitere Abnahme der Substanz ist am zunehmenden Durchblicken der dunklen Unterlage und an der Verkleinerung der Körperchen gut erkennbar, aber der Menge nach nicht sehr leicht zu beurteilen. Bei verschiedenen Substanzen sind auch unterschiedliche Erscheinungen zu beobachten. Der Vorgang wurde im allgemeinen unterbrochen, wenn eine Verminderung etwa auf die Hälfte oder etwas darüber eingetreten war, indem der obere Kork mittels des Glasstabes bis auf den unteren niedergedrückt und mit mäßigem Druck aufgepreßt wurde. Das Rohr wurde darauf ohne weiteres Zuwarten dem Bad entnommen, abgetrocknet, die Korke nach Entfernung des Gummistopfens nach unten herausgeschoben und der Schmelzpunkt der fest zurückgebliebenen Substanz bestimmt.

Der Gummistopfen im Abpreßrohr bewirkt bei Verwendung eines Bades mit klarem Paraffinöl im Falle höherer Temperaturen (nach Seite 210) Störungen, indem er schlüpfrig wird und Verschmutzung des heißen Öles verursacht. Das Rohr bleibt für eine Reihe von Absaugungen verwertbar, wenn man es für solche Fälle nach unten auszieht, abschmilzt, und nach der Entnahme aus dem Ölbad die Spitze abschneidet, um die Korke mit Substanz nach oben zu entnehmen.

Die erwartete bessere Wirkung dieser Vorrichtung und Arbeitsweise zeigte sich mit großer Deutlichkeit bei der Anwendung auf den Ester A, der den wichtigsten Gegenstand der Untersuchungen und zugleich das geeignetste Objekt für die Prüfung des Verfahrens darstellte. Im Vergleich zu den besten Erfolgen mit der Tulpe konnten für den Schmelzpunkt der Substanz noch höhere Werte und dies mit größerer Sicherheit erreicht werden. Mehrere bisher reinste Substanzen, deren Schmelztemperaturen zwischen 39,0 oder 39,5° als Beginn und 40,5° als oberer Grenze des Schmelzvorganges lagen, konnten auf Schmelztemperaturen von 40,5 bis 41,0°, 40,5 bis 41,2°, 40,4 bis 41,3° und 40,8 bis 41,0°, demnach auf einen Schmelzpunkt von 41° gebracht werden.

Die angegebenen Schmelzpunktbestimmungen sind nach herkömmlicher Methode in Kapillaren unter Verwendung eines Rothschen Apparates vorgenommen worden. Bei früheren Angaben von 41° als oberer Grenze der vollständigen Verflüssigung (nach Angabe in Mitteilung II) handelte es sich nach einer später gewonnenen Übersicht um Mikrobestimmungen, die an sich durchwegs etwas höhere Werte ergeben hatten.

Zur weiteren Erprobung des Reinigungsverfahrens in der neuen Form wurden noch einige Versuche mit vorhandenen praktisch reinen Substanzen ausgeführt, deren Schmelzpunkte im ursprünglichen Zustand, nach Beimengung eines Begleitkörpers und schließlich nach Vornahme des Absaugvorganges bestimmt wurden. Es waren dies Thymol mit einer geringen Menge von Guajakol, Diphenylamin mit 2,5% Diphenyl und umgekehrt Diphenyl mit 2,9% Diphenylamin, ferner der hochschmelzende Ester B mit 2,7% des Esters A. In Tafel I ist unter 1 der ursprüngliche Schmelzpunkt, unter 2 der Schmelzbereich der Mischung mit unscharfer unterer Grenze, unter 3 die Temperatur des Abpressens, bei der der obere Kork niedergedrückt wurde, und unter 4 der wieder erhöhte Schmelzpunkt angeführt.

Tafel I.

	1	2	3	4
Thymol	48,5—49,0	(32)—41	44,5	48,5—49,5
Diphenylamin ..	53—53,5	(45)—52	51,8	52,5—53,0
Diphenyl	68,5—69,5	(64)—68	68,0	68,5—69,5
Ester B	122,0—122,5	(116)—121	112,5	122,0—122,5

Die Zahlen lassen eine sehr befriedigende Wirkung des Absaugverfahrens erkennen, es kann jedoch festgestellt werden, daß für die Erprobung der Wirksamkeit der Erfolg am Ester A wegen der Eigenart des Falles am stärksten ausschlaggebend ist.

Die Behelfe und Arbeitsvorgänge sind in Übereinstimmung mit den Untersuchungen wiedergegeben, es soll sich jedoch weniger um die Auf-

stellung abgeschlossen ausgearbeiteter Arbeitsmethoden als um eine Darlegung der Grundlagen und erreichbaren Erfolge handeln. Der Vorgang des Absaugens kann jedenfalls noch auf verschiedene andere Formen gebracht werden, doch ist mit dem Abpreßrohr vielleicht ein nicht weit zu überbietender Effekt der Reinigung erreicht worden. Nach Erfahrungen mit einer Reihe anderer Substanzen kann indessen angenommen werden, daß sich in der Mehrzahl der Fälle das beabsichtigte Ziel auch mit einfacheren Verfahren wie durch Absaugen mit Tonscherben oder auch bei Verwendung von Filtrierpapier und Aluminiumblöcken als erreichbar erweisen dürfte.

Die Untersuchungen wurden am Chemischen Institut der Universität ausgeführt. Für die mir hiezu gebotene Möglichkeit sei dem Vorstande, Herrn Prof. *E. v. Hayek*, auch an dieser Stelle der schuldige Dank ausgesprochen.

Zusammenfassung.

In der vorangegangenen Mitteilung[2] wurde der Nachweis erbracht, daß ein von *J. v. Braun*, *W. Gmelin* und *A. Schultheiß*[1] synthetisch erhaltenes Gemisch der isomeren Methylester von 2-Äthylcinchoninsäure (A) und 2,3-Dimethylcinchoninsäure (B) durch Trennen des bei 40° verflüssigten vom festen Anteil keine vollständige Zerlegung in die beiden Isomeren erfahren haben kann. Es wurde gezeigt, das der Vorgang der drei Autoren mit dem vom Verfasser angegebenen[1] „Warmabsaugen" nicht wesensgleich ist und daß die letztere Methode tatsächlich die Gewinnung der Reinprodukte aus der Mischung ermöglicht. In der weiteren Behandlung der Fragen ist eine weitere Vervollkommnung und Verfeinerung der Absaugmethode erzielt worden und die Herstellung vollständig reiner Proben der schwer zugänglichen Substanz A gelungen. Es wird ein Überblick über die bisher eingehaltene Arbeitsweise, über die neueren Arten der Ausführung und über die erreichten Fortschritte gegeben.

Summary.

In the preceding communication it has been shown that a mixture of the isomeric methyl esters of 2-ethylcinchoninic acid (A) and 2,3-dimethylcinchoninic acid (B) obtained synthetically by *J. v. Braun*, *W. Gmelin* and *A. Schultheiss* could not have been completely resolved into the two isomers by separating the portion liquefied at 40° from the residual solid. It was shown that the procedure of the three authors is not essentially the same as the "sucking off" process given by the present writer, and that the latter method actually permits the obtaining of the pure products from the mixture. The suction method has been perfected and refined still more by further study and completely pure samples of the difficultly accessible compound A have been obtained. A survey is given of the techniques previously employed, of the newer procedures, and the progress that had been attained.

Résumé.

Dans un article précédent, il a été démontré que l'on n'a pas pu observer une séparation complète des deux isomères en séparant à 40° la partie fondue du solide dans un mélange synthétique des esters méthyliques isomères des acides éthyl-2 cinchonique (A) et diméthyl-2,3 cinchonique (B) obtenus par *J. V. Braun*, *W. Gmelin* et *A. Schultheiss*. La technique des trois chercheurs n'est pas identique à celle de son auteur (Warmabsaugen = succion à chaud); cette dernière permet effectivement l'obtention du produit pur à partir du mélange. L'auteur a perfectionné sa technique et réussi à préparer des échantillons de la substance A difficiles à obtenir. On donne un aperçu du mode opératoire et des progrès réalisés jusqu'ici.

Literatur.

[1] *Lindner, J.*, Ber. dtsch. chem. Ges. **74**, 231 (1941).

[2] — Mikrochem. **34**, 382 (1949).

[3] *Lindner, J.* u. Mitarbeiter, Monatsh. Chem. **44**, 337 (1923), **46**, 231 (1925), **72**, 330, 354, 361 (1939).

[4] *Braun, J. v., W. Gmelin* u. *A. Schultheiß*, Ber. dtsch. chem. Ges. **56**, 1338 (1923).

[5] *Kofler, L.* und *A.*, Mikromethoden zur Kennzeichnung organischer Stoffe und Stoffgemische. Innsbruck Universitätsverlag Wagner 1948, S. 51.

[6] *Kofler, L.* und *R. Wannenmacher*, Ber. dtsch. chem. Ges. **73**, 1388 (1940), siehe auch Literaturstelle 5.

Institute of Medical Chemistry, University of Uppsala, Sweden.

Micro- and Semimicrodetermination of Carbon and Hydrogen.

By

W. Kirsten.

With 4 figures.

(Received March 23, 1950.)

For many investigations in organic chemistry accurate determinations of carbon and hydrogen are necessary. The accuracy claimed for most kinds of apparatus is 0,3% for carbon and 0,3% for hydrogen. If we consider an ordinary compound having a carbon content of 60% and a hydrogen content of 6%, the possible errors represent 0,5% of the total carbon — which is a satisfactory accuracy — and 5% of the total hydrogen, which is so large an error that it can cause considerable mistakes when the formula of a compound has to be calculated.

Three carbon and hydrogen determination methods on the micro- and semimicro scale have been described which claim an accuracy considerably higher than usual. *Lindner*[13] has investigated many sources of error and his results are useful not only for the determination of carbon and hydrogen but also for many other methods of elementary analysis. The method for the determination of carbon and hydrogen proposed by *Lindner* is, however, too troublesome and too complicated for use in general routine analysis, and it is therefore used only in exceptional cases.

In the methods described by *Kirner*[12] and by *Fischer*[5] several causes of error may still operate and it seems to the author that the accuracy claimed can only be obtained if the apparatus is adjusted before the analyses in such a manner that accurate compensation of errors is obtained. This is laborious and it is necessary to know the properties of the sample to be analyzed in order to get good results.

The author has investigated a large number of different procedures for the determination of carbon and hydrogen in order to develop a method which gives accurate results without troublesome apparatus. The experiences gained have resulted in the construction of the apparatus described below.

Oxidation catalysts.

The commonly used *Pregl* filling gives good results with most kinds of substances. Refractory substances, however, such as saturated long chain compounds[3, 20] require high combustion temperature, and the *Pregl* filling attacks the combustion tube strongly when high temperatures are used[25]. The tube filling of *Horning* and *Horning*[10] gave very good results in the author's laboratory. Similar tube fillings containing nickel oxide grains instead of the copper oxide have been tried but it was found that the use of nickel oxide grains only was not sufficient in all cases. The sample is oxidized quantitatively with nickel oxide, but when the sample contains halogen, the latter attacks the reduced nickel forming nickel halogenide. This is not oxidized by the nickel oxide of the filling and passes along the tube through the silver filling and is precipitated in the cooler end of the combustion tube. As the nickel halogenides are somewhat hygroscopic they retain some water there causing low hydrogen results, and because they are slowly oxydized by the oxygen stream halogen is liberated, which causes high carbon results. These errors were, however, always within the limits of 0,1% for hydrogen and 0,4% for carbon. As the halogenides of copper have similar properties as the nickel halogenides, it may be possible that this error can also occur with copper oxide tube fillings, if high temperatures are used in and in case an excess of oxygen is not present.

The author can confirm the statements of *Furter*[25] that a temperature of at least 670 — 680° C. is necessary for complete combustion of all kinds of substances. When very long hydrocarbons have to be analyzed it is very troublesome, however, to get good results at this temperature, and a slow gas stream must be used to get complete combustion. The author has to analyze many long chain compounds and therefore uses a combustion temperature of about 1000° C. The completeness of the combustion of course also depends on the diameter of the combustion tube, the length of the furnace, the catalyst used and the rate of flow of oxygen. It appears, however, that for many substances an effective thermal cracking must precede the oxidation. The author therefore previously used a quartz combustion tube where a 70 mm. long empty part of the tube at 900° C. was followed by a 90 mm. long part at 450° C. filled with a mixture of lead chromate and red lead oxide. Even very long-chain hydrocarbons were analyzed with good results with this tube. At the low temperature all halogens and sulfur seemed to be retained by the catalyst filling, so that the silver at the end of the tube was not attacked.

The tube filling of *Friedrich*[7] which uses a platinum catalyst for the combustion was also tried. It gave good results, but when saturated long chain compounds had to be burned, the temperature had to be

raised. And when the temperature was raised, it was found that complete combustion was obtained without platinum catalyst. Cf. *Belcher*[1].

In general the tube fillings using copper oxide or other metallic oxides in grains or threads have the advantage that the combustion is less troublesome as the large excess of oxygen in the tube filling gives better security for complete combustion. However, it takes much longer time to sweep the water out of such tubes. *Hallet*[9] uses in his apparatus with *Pregl* filling a total time of 15 min. for combustion and sweeping of the tube, but the author's experience appears to confirm the results of *Lindner*[14] which indicate that a longer time is usually necessary to sweep out all water.

In the author's experience one of the most common sources of errors is that the tube filling and the tube walls have been contaminated with alkali from the samples. When it is known that the sample contains alkali, vanadium pentoxide or potassium dichromate are used to neutralize it. If this is not done it is impossible to get good results in the following analyses. When a tube filling of a metallic oxide has been used, it must usually be discarded, as it is too troublesome to clean it from the alkali. When no tube filling is used the tube can be washed easily and the tube can also be swept free from the combustion gases much more quickly than when a tube filling is used.

In the apparatus to be described the author uses a filling which gives the combustion tube the advantages of both the commonly used filled and the empty types. A superficially oxidized tube of metallic nickel and a likewise oxidized nickel star are placed inside the combustion tube (Cf. Fig. 3). Between 50 and 75% of the oxygen stream passes outside the nickel tube. The sample is vaporized inside the tube and most of it is oxidized by the oxygen and the nickel oxide surface inside the nickel tube. At the exit side of the nickel tube the gases of the sample are mixed with the oxygen passing outside which ascertains a complete combustion. Also the nickel halogenides are oxidized quantitatively, so that no errors have been observed with samples containing halogens. Silver is used for the removal of halogens and sulfur oxides, and in order to prevent the silver and its halogenides from attacking the combustion tube, it is placed inside a short perforated nickel tube. The smooth surface of the nickel plate does not retain water or carbon dioxide, so that the sweeping of the tube can be finished five minutes after the completed vaporization of the sample. When the tube filling and the tube have been contaminated all can easily be washed again.

Material employed for combustion tubes.

Supremax glass is satisfactory at lower temperatures. At higher temperatures the evolution of water from the glass makes it impossible

to get good hydrogen results (Cf. *Lindner*[15]). Quartz gives almost no water, but it is easily attacked by many tube fillings. When carbon is deposited on quartz at higher temperature carborundum is formed, and when this is oxidized the liberated silica is volatilized and causes high carbon results. (This is also an important cause of error in the determination of sulfur according to *Grote* and *Krekeler*. In this case the silica is absorbed and precipitated as barium silicate.) Care should therefore be taken to protect the quartz walls from carbon deposits. In the present apparatus a quartz tube is used with an inner diameter of 12 mm and an outer diameter of 15 mm. The vaporization is taking place inside the nickel tube described above, so that no carbon can be deposited on the quartz walls. The nickel oxide attacks the quartz tube only to a small extent and the silver does not get into contact with it. The combustion temperature used is 1000° C. At this temperature rapid and complete combustion occurs, and the temperature is not so high that volatilization of silica can cause high carbon results. The author has used a tube with this type of filling for 12 months, and 600 analyses have been carried out with it. It is still in use.

Vaporization of the samples.

The common method of moving a furnace towards and over the sample in the gas streaming direction was found to have some disadvantages. The combustion tube is attacked by the decomposing sample, and when a manually controlled combustion of some specially difficult sample is necessary it is impossible to observe the vaporization through the tube walls. When a quartz tube is used the risk of reduction and reoxidation of silica arises, causing high carbon results. The method of *Friedrich*[7] avoids several of these disadvantages. It is, however, less liable to automatic combustion, as the furnace must be moved over the sample twice in different directions. However, the author has used such an automatic apparatus with a mechanical reverser during a longer period with good results. It was necessary, however, to use capsules of platinum, as quartz was strongly attacked and caused high carbon results, and supremax glass required a rather long volatilization time, because of the risk of water evolution from the glass at higher temperatures. The part of the combustion tube between the capsule and the combustion furnace was also attacked, though to a much smaller extent than with the first mentioned method.

In the present apparatus the sample is placed in a capsule similar to that described by *Friedrich*. The capsule is made of platinum and provided with a long hook at the closed end. An iron rod enclosed in glass is fixed on to the hook, and the capsule containing the sample is pushed into the nickel tube inside the combustion furnace by means of

a motor-driven electromagnet. In this manner the whole combustion is taking place inside the platinum capsule and inside the nickel tube. The combustion tube remains quite clean, and no quartz can be reduced. Platinum is a good conductor, and therefore the sample becomes heated rapidly. The rate of heating is so high that the sample inside the capsule first undergoes thermal cracking with a deficiency of oxygen, which causes reduction of most of the nitrogen of samples containing nitrogen bound to oxygen, so that the final removal of nitrogen oxides makes much less difficulty than with other methods for vaporization of the samples. The author has often got "hard burned" substances from other laboratories which had resisted combustion and formed tar and carbon which was difficult to burn. Such substances have never made any difficulties in the present apparatus.

Removal of nitrogen oxides.

The methods commonly used are those using lead superoxide and those using a liquid scrubber. In some methods metallic copper is used to reduce the oxides, but this requires a non-oxidizing gas stream, which makes the whole analysis very troublesome. The author worked with lead superoxide during a long time, and when always the same kind of substances was analyzed under the same conditions the results were very good. The method is, however, based on compensation of errors (Cf. *Lindner*[16]) and when different types of compounds were analyzed this compensation was often less good. The results were, however, within the limits of 0,3% of hydrogen and 0,3% of carbon. In the method of *Friedrich*[7] a quite small amount of lead superoxide is used in boats. The results with this method were somewhat better than those obtained with the commonly used large lead superoxide filling, but it was found troublesome to renew the lead superoxide so often. It was often poured out inside the combustion tube necessitating frequent cleaning of the latter. The liquid scrubber method proposed by *Elving* and *McElroy*[4] was tried later and gave excellent results. It is therefore used in the present apparatus. It requires, however, some precautions in order to give good results. Firstly, no cotton must be used at the entering side of the water absorption tube, as water might be condensed in the cotton, and nitrous or nitric acids might be formed which attack the cotton, causing high hydrogen results. Secondly, it is necessary that no water condenses on the walls of the absorption tube, but all must be driven into the water absorbent (Cf. *Ingram*[11]). For this purpose fine grain water absorbent is used at the entering side. It must, however, not be so fine that parts of it fall through the diaphragma at the entering side. This must absolutely be avoided. Moreover, in order to be on the safe side, a longer sweeping time should be used when a nitrogen containing com-

pound is analyzed in order to be quite sure that all water is driven into and absorbed in the absorbent and all nitrogen oxides driven out of the absorption tube. The water absorption tube should be refilled after absorption of ca 70 mg H_2O.

Absorption tubes.

In the beginning the common *Pregl* tubes were used with satisfactory results. Later on these tubes were provided with ground joints lubricated with silicone grease. The grease had to be removed with ether before weighing. The reproducibility of the weight of these tubes was $\pm$ 0,02 mg when they were weighed filled with oxygen following the procedure for blank determinations given below. At this time the accuracy of the method for semimicro analyses with samples of 10—20 mg was 0,05% for hydrogen and 0,3% for carbon and for microanalyses with samples of 2—4 mg 0,15% of hydrogen and 0,3% for carbon. As the weighing error of $2 \times 0{,}02$ mg would cause a hydrogen error of about this size, we tried to use better absorption tubes. Another reason for such experiments was given by the somewhat variable temperature conditions of our laboratory. At first we tried sealable tubes of the types shown in Fig. 1. First among those the type A_1 described by *Flaschentraeger*[6] was tried. The reproducibility of the weighings was found to be much less good than for the *Pregl* type tubes. The weights of the absorption tubes differed by up to 0,1 mg in the different weighings. The use of a third tube as tara tube was also tried but it gave no advantage, as the differences of the absorption tubes did not compensate each other. Sometimes the carbon tube increased in weight and the hydrogen tube decreased or vice versa. Then *Prater*'s model[21] B_1 of the *Friedrich* type tubes[8] was used. The reproducibility was about the same as that for the *Flaschentraeger* tubes, but the tubes had the further disadvantage to require a much longer time for reaching constant weight, probably because of slow temperature equilibrium due to the arrangement with concentric tubes. The tubes C_1 in Fig. 1 were tried next. The results obtained with them were similar to those obtained with the *Flaschentraeger* tubes. As it appeared that the bad weighing reproducibility of the sealable tubes

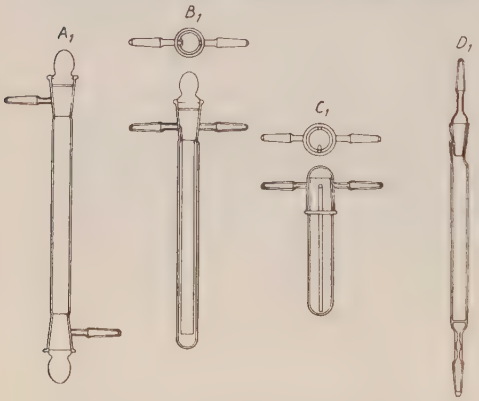


Fig. 1.

was caused by the difficulty to obtain the same pressure inside the tubes for every weighing, tube D_1 was constructed. The exit side of this tube was similar to that of the tube described by *Friedrich*[7], and the entering side similar to that of the Pregl tubes, but a drop of liquid paraffin was placed into the capillaries. When the oxygen streams through the tube, the drop is pressed out of the capillary, but it returns immediately when the stream ceases. The author supposed that the gas should bubble through the capillaries, thus allowing a state of pressure equilibrium inside and outside the tube to be reached. These tubes were better than the sealable tubes tried before, but far from being as good as the common *Pregl* tubes. For the experiments with the tubes the instructions given by the inventors were followed, except the changes necessary because of the use of the ground joints.

During a recent visit to different laboratories in Germany and in Switzerland the author learned that in all laboratories experiments had been made with sealable tubes, but all had returned to the original *Pregl* tubes.

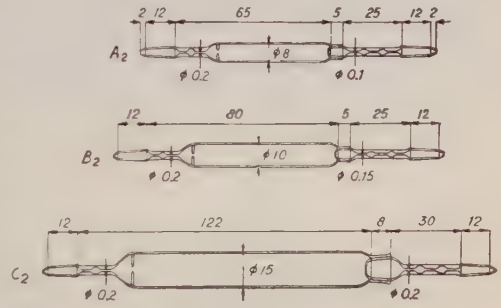


Fig. 2.

In the present apparatus the tubes shown in Fig. 2 are used. They are slightly modified *Pregl* tubes. On the entering side a drop of liquid paraffin is placed into the capillaries to prevent diffusion and to make air drawn into the tubes because of temperature changes enter on the exit side only, where it is blown out again when the tubes are put on the apparatus for the next analysis, before its moisture reaches the absorbent. On the exit side three diffusion chambers and fine capillaries are used to decrease diffusion. The paraffin at the entering side does not appear to be attacked to an appreciable extent by the combustion gases containing nitrogen oxides. The diaphragma on this side is necessary to prevent the paraffin from being soaked up by the tube filling. The ground joints are lubricated with silicone grease which has to be removed before weighing. The tubes are not wiped[19]. When microanalyses are carried out type A_2 is used as water absorption tube and B_2 as carbon dioxide absorption tube. When semimicro analyses are carried out B_2 is used for the water and C_2 for the carbon dioxide. For microanalyses the results obtained with samples of 2—4 mg lie within 0,1% for hydrogen and 0,3% for carbon. For semimicro analyses the errors lie within 0,05% for hydrogen and 0,2% for carbon. Experiments were also made with

the use of a tara tube in order to get better reproducible weighing results with the absorption tubes[8, 19, 20, 26]. The results were less good than those obtained with the old lead shot taras. The author supposes, however, that this is the case only when the balance room is held at constant temperature. When the balances are standing in the combustion room

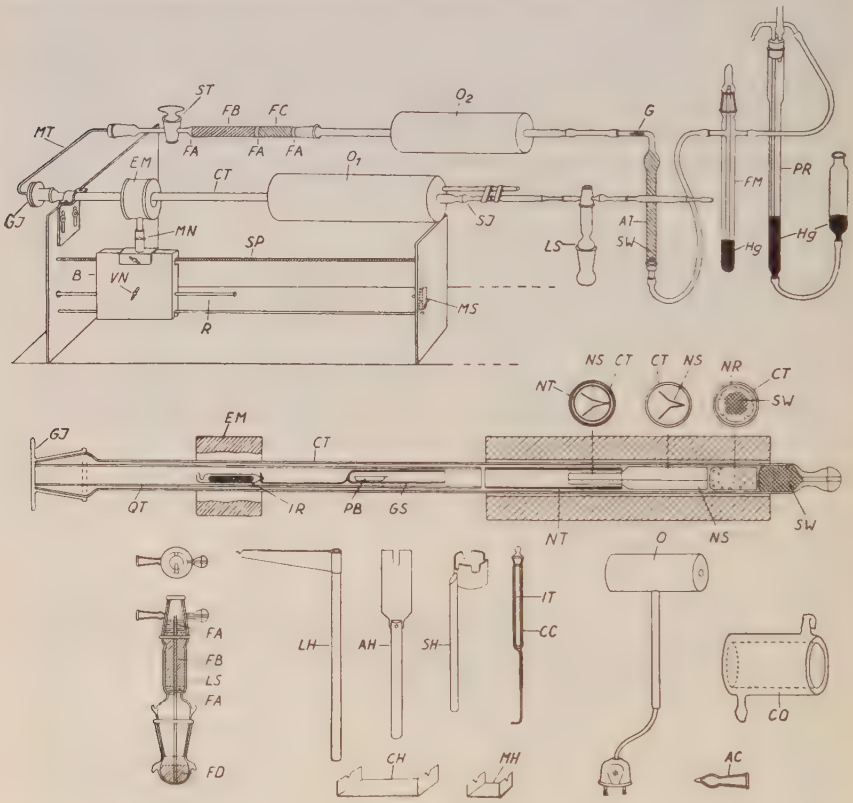


Fig. 3.

the results with lead shot taras are probably less good. The author's balance room has quite constant temperature and therefore lead shot taras are used. They are also much more convenient than the tara tubes. In summer time the author is using cooling mantles in shape of a *Liebig* condenser (*CO* Fig. 3) in order to prevent the absorption tubes from being heated during the combustion, which would have the consequence that humid air would be drawn into the tubes during the cleaning and weighing procedure. In order to prevent the tubes from being cooled or warmed during the passage to the balance room, they are carried inside a box. The lid of the box must be put on slowly in order to prevent

changes of pressure inside the box, which could draw oxygen out of the tubes or press air into them.

Furnaces and preburner.

The author can confirm the many statements of other authors, that electric furnaces are preferable both for vaporization of the samples and for combustion. Many authors are using temperature regulating systems not only for the mortar but also for the combustion furnace. If the voltage of the electricity supply is reasonably good, temperature regulation for the latter is necessary only if lead superoxide is used in the tube and when glass combustion tubes are used. The use of a preburner (O_2 Fig. 3) was found desirable as blanks can be caused by rubber tubing of poor quality and by impure oxygen. As every apparatus makes troubles sometimes most analysts are sooner or later driven to introduce a preburner, may be so only in order to be certain that the errors are not depending on these causes. The use of a filling in the preburner was found unnecessary. The author uses tubes wound with Kanthal A_1 band for all kinds of furnaces. This material allows temperatures up to 1350° C.

Connections.

Rubber connections were found unsatisfactory because they allow gases to diffuse through (Cf. *Lindner*). However, they are often necessary in apparatuses using lead superoxide in the combustion tube in order to obtain proper compensation of errors. Some authors[2, 5, 18, 24] use non-lubricated ground joints for the absorption tubes. The author has tried such joints, but the results obtained were less good than those obtained with rubber tubing. In the present apparatus tapered ground joints, flat ground joints, ball and socket ground joints, lubricated with silicone grease and held together with springs or clamps, and flexible metal tubes are used to grant tightness without introducing risk of breakage.* The ground joint at the lower part of liquid scrubber *LS* is lubricated with the sulfuric acid — chromic acid solution. As the apparatus is quite tight no *Mariotte*'s bottle is necessary. The oxygen is pressed through the apparatus using a T-tube plunged into mercury as pressure regulator. The mercury level is adjusted by a levelling bulb. The gas stream is measured with a flow-

* The ball and socket ground joints used are American-made interchangeable ground joints. The quality of the available joints is still somewhat uneven. It is therefore necessary to examine their tightness: The joints are slightly lubricated with silicone grease and pressed together. They should then appear quite clear as if both parts were one piece of glass. Then they are turned and bowed in different directions during half a minute. When the joints are of really good quality they will remain quite clear and transparent during the whole time.

meter of *Pokrowski*'s model[23]. An absorption tube filled with silver wool is used to retain traces of mercury which might follow with the oxygen stream. Some threads of gold at the exit end of this tube indicate if mercury is passing through. This has not happened so far, and the author does not know whether the silver tube is really necessary. At any rate it does not cause any trouble. The ground joints and the tube filling used make it sure that the method no longer is based upon compensation of errors, and that the hydrogen absorbed in the absorption tubes is all that and only that which comes from the sample. The apparatus gives practically no blank. We kept the hot apparatus streaming during 14 hours and the blank for the whole time was 0,033 mg for water and 0,009 mg for carbon dioxide. It is therefore no longer necessary to finish the sweeping of the tube after a certain time, but the analyst can allow the apparatus to go on as long time as convenient. The results will be the same as if he had taken off the absorption tubes exactly five minutes after completed vaporization of the sample. Only when samples containing nitrogen are analyzed a longer time should be used for the reasons dealt with above.

Reagents.

Water absorbents: In the gas purifying train and the liquid scrubber phosphorus pentoxide on pumice is used. One part of volume of pumice is mixed with somewhat more than one part phosphorus pentoxide powder. Magnesium perchlorate is unsatisfactory in these places as it does not indicate when it is used up. It might be possible to use indicating drierite. The author has not tried it. In the absorption tubes magnesium perchlorate is quite satisfactory. The author has used three commercially available qualities with good results without further treatments of the specimens. When compounds containing nitrogen are analyzed fine grained absorbent should be used at the entering end of the absorption tube in order to secure rapid and complete absorption of all water.

Carbon dioxide absorbents: Ascarite can be used in all places. *Royer*[24] proposes its use in the absorption tube without being followed by water absorbent. With the corresponding specimens used by the author, *i. e.* Merck's Natronasbest (from Germany) and Absorcoo (from England) this was not possible as their water vapour pressure was not low enough. Ascarite has the disadvantage that it swells during use and becomes difficult to remove from the tubes. Dry soda lime gives good results. Moist soda lime should not be used, as it is less effective and a larger filling of water absorbent must be used at the end of the tube in order to absorb the moisture. The commonly recommended moistening of the soda lime[22] seems to be a relict from the time when the less effective calcium chloride was used as water absorbent. 20 mesh low moisture technical

soda lime (Baker) was found very satisfactory. As the soda lime does not indicate, the author prefers a mixture of equal parts of soda lime and ascarite. For the liquid scrubber concentrated sulfuric acid saturated with chromic acid anhydride is used. A half liter bottle of the mixture with an excess of chromic acid anhydride is heated in a boiling water bath during an hour in order to destroy organic matter. The water vapor of the bath must be prevented from entering the bottle, as it will be absorbed there.

Carriage.

Most of the carriages for similar purposes have the disadvantage that it is difficult to make changes in the arrangements of furnaces or other

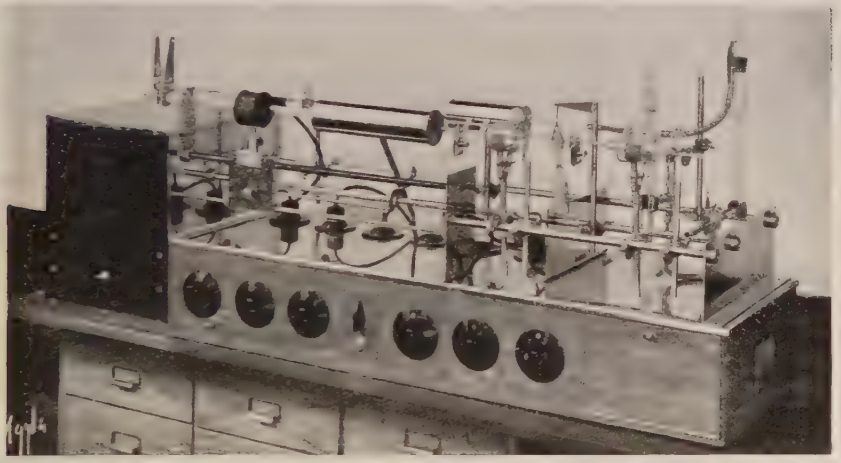


Fig. 4.

parts of the apparatus. As the methods of elementary analysis are in a rapid evolution and new methods are reported from time to time, it was considered desirable to construct a carriage on which furnaces, mortars, pressure-regulators, flowmeters etc. can be assembled in any desired arrangement using simple standard clamps and supporting devices. The carriage is shown in Fig. 4. It consists of a wooden box in which electric switches and contacts, motor, timer with signal clock and a stepped transformer are mounted. If desired, instruments for measuring or regulation of the temperature of furnaces can be mounted there. The cover of the box, which easily can be opened for inspection, is covered with stainless steel, and it carries the moving spindle and the support for the apparatus, which consists of three horizontal bars carried by vertical plates. The current for all electric apparatus is taken from the stepped transformer which can easily be reached through a door in the

front plate when the voltage has to be adjusted. The cables from the transformer pass inside the box to the switches in the front plate and from there to the receptacles in the cover plate, where the current is taken out with plugs. In order to make the control more easy the receptacles, the switches and the plugs at the transformer are marked with different colors. When a receptacle in the cover plate is not used, it is closed with a plate. The spindle which moves furnace or magnet can be rotated at six different constant speeds. All metal parts, except the spindle and the cover plate are made of nickel plated brass. The author is using this type of carriage for automatic determination of carbon and hydrogen, sulfur, halogens and oxygen according to *Schütze-Unterzaucher*. Its application for the determination of nitrogen according to *Dumas* is planned.

Apparatus for micro- and semimicrodetermination of carbon and hydrogen embodying the features discussed above*.

The arrangement is shown in Fig. 3. Furnaces *O* are held by means of a side tube, through which also the electric cable is passing. Stopcock *ST* is held by the holder *SH*. Pressure regulator *PR*, flowmeter *FM*, and tube *AT* are held by standard clamps. The absorption tubes are held by holders *AH*, the blades of which are made of elastic phosphor bronze. They are placed so that the absorption tubes are slightly pressed together and to the combustion tube. Liquid scrubber *LS* is kept hanging with a rubber cord in the gallows *LH*, the horizontal part of which can be turned round. *SW* = silver wool, *G* = gold threads, *FA* = asbestos, *FB* = phosphorus pentoxide-pumice mixture, *FC* = ascarite, *FD* = conc. sulfuric acid saturated with chromic acid anhydride, *MT* = flexible metal tube with tapered ground joint on one side and flat ground joint *GJ* on the other. *CT* = combustion tube, *QT* = quartz tube inside combustion tube, *NT* = nickel tube inside combustion tube. The ends of *CT* and *NT* are ground round at the place where the tubes meet, in order to prevent the platinum capsule *GS* from fastening. *NS* = nickel contact, partly inside *NT*. *NR* = perforated nickel roll containing silver wool. *SW* = silver wool. *SP* = spindle. *PB* = platinum boat, *IR* = iron rod sealed into glass, *EM* = electromagnet, *CH* = holder for capsule outside apparatus, *MH* = holder for *IR* outside apparatus, *CC* = quartz capsule with platinum inner tube *IT* and stopper for combustion of hygroscopic and volatile substances, *AC* = ground joint for closing absorption tubes when they are standing idle.

* The apparatus may be obtained from Messrs. Norstedt & Söner, Stockholm.

Adjusting the apparatus.

The apparatus is mounted according to Fig. 3. The nickel roll with silver filling is placed so that its opening is situated at the spot in the tube where the temperature is 900° C. High carbon results will be obtained if the silver is not hot enough. A capillary is placed into the rubber tubing between the oxygen tube and the apparatus in order to avoid explosions if the tube is opened too quickly. The oxygen stream is passed through at a rate of about 20 ml/min. and the furnaces are heated, O_1 to 1000° C, O_2 to 800—1000° C. The absorption tubes with liquid scrubber and joint *SJ* are taken off the apparatus and *SJ* is cleaned with filter paper moisted with ether. The apparatus is allowed to stand with the ovens on overnight and with the oxygen stream going on in order to remove carbon from the surface layers of the nickel filling. Next morning the parts of the combustion tube outside the furnace are heated to dull red colour with a burner in order to remove organic impurities. After cooling, the ball joint on the combustion tube is lubricated with silicone high vacuum grease and joint *SJ* is put on. When microanalyses (< 5 mg) are to be carried out the speed of the spindle *SP* is adjusted so that it takes about 5 min. for the capsule to pass into the furnace. For semimicroanalyses (10—20 mg) a time of 10 min. is convenient. Rod *R* is adjusted by means of wing-screw *VN*. It should be placed so that its top touches microswitch *MS*, which turns off the motor, when the capsule is just inside the furnace. The height of magnet *EM* is adjusted with wing-screw *MN*, so that the combustion tube goes through the upper part of its hole. The absorption tubes are put on the apparatus now and some blank determinations are carried out following the procedure described below. The weights of the microabsorption tubes should not change more than $\pm$ 0,02 mg from one weighing to the next. In semimicroanalysis tube B_2 should not change more than 0,03 mg and C_2 not more than 0,08 mg (weighed on a semimicrobalance). One or two blanks should be extended over longer times (3—5 hours). The results should be about the same as those of the short time blanks.

Procedure.

The absorption tubes and the liquid scrubber are attached to the hot apparatus and the oxygen is allowed to stream through. When microanalyses are carried out a gas stream of about 30 ml/min is used and with semimicroanalyses a stream of 40 ml/min. Then the sample is weighed in using boat *PB*. The absorption tubes and the liquid scrubber are removed from the apparatus and the scrubber is closed by turning its upper part. The flat ground joint *GJ* is opened. Iron rod *IR* and the capsule are taken out with a hook of metal wire. The iron rod is placed

on *MH* and the capsule on *CH*. The boat with sample is placed inside the capsule, and capsule and iron rod are placed inside the combustion tube in such a way that iron rod *IR* is situated inside electromagnet *EM*. Joint *GJ* is closed. The grease is removed from the ground joints of the absorption tubes by wiping the joints first with some dry filter paper and then with some filter paper moistened with ether. Care should be taken that no ether gets into the opening of the tubes. Five min. after having been taken from the apparatus the water absorption tube can be placed upon the balance, and the weight is taken after a further period of five minutes. The carbon dioxide tube is then put on the balance and its weight is taken. As oxygen is diffusing out from the tubes and air is diffusing into them, the weight will never become constant. The weight is therefore taken after a certain diffusing time, and this must be the same for all analyses. During the weighing time all atmospheric moisture introduced into the combustion tube with the sample has been swept out by the oxygen stream. Now the ground joints of the absorption tube are slightly lubricated with silicone grease. No grease should touch the conical tops with the openings of the tubes. The hydrogen tube is put on the apparatus. The liquid scrubber is opened and attached to the hydrogen tube, and then the carbon tube is put on the scrubber. The electromagnet *EM* is now switched on and metal block *B* is lifted from the threads of the spindle and moved towards furnace O_1, until the open end of the capsule is in the opening of the nickel tube *NT*. The timer is adjusted to the desired combustion- and sweeping time (in general combustion time + 5 min., but a longer time if nitrogen containing compounds are burned), and the motor is switched on. The next sample is now weighed in. When the combustion and sweeping are finished the timer gives a signal. The motor and the signal clock are switched off the backwards metal block with capsule are drawn back, and the electromagnet is turned off. The absorption tubes are taken off and the liquid scrubber is closed. The flat ground joint *GJ* is opened, and iron rod *IR* and capsule are taken out. The empty boat is drawn out of the capsule and the new boat is put in. Capsule, boat and iron rod are replaced into the combustion tube and joint *GJ* is closed. The joints of the absorption tubes are cleaned and the tubes weighed in the same manner as described before.

The ball and socket ground joints must be freshly lubricated every morning or every time a new series of analyses shall be carried out. This will probably no longer be necessary when the quality of the available joints becomes better.

Hygroscopic substances and volatile substances with a vapor pressure not too high are weighed into quartz capsules *CC* with inner platinum tube *IT*. Before putting *CC* into the combustion tube *IT* is drawn out

a little to prevent soot from the samples to attack the ground joint. Liquids with high vapor pressure are weighed into capillaries and burned manually inside the platinum capsule. According to *W. Zimmermann*[27] no expellent is necessary in the capillary when the volatilization is carried out with a very small flame below the decomposition temperature of the sample. We have got very good results using this procedure.

Every time when the carbon dioxide absorption tube is refilled the water absorption tube is also refilled in order always to have a very effective water absorbent. The absorbents in the gas purifying train and the water absorbent in the liquid scrubber can usually be used during half a year or more. They indicate when is necessary to change them.

We are using the liquid scrubber also when the samples do not contain nitrogen, as the results obtained with it are quite the same as those without it, and in this way we always know that the reagents in the scrubber are in good order. When the solution becomes greenish after several analyses of nitrogen containing compounds it is renewed and oxygen is streamed through the scrubber for some minutes before using it again.

When the combustion tube has been contaminated with alkali it is taken out of the apparatus. Quartz tube *QT*, nickel tube *NT*, contact *NS*, nickel roll *NR* and silver *SW* are taken out. The silver is taken out from the nickel roll and all nickel parts are put back into the combustion tube. The opening of the ball joint of the tube is closed with a small rubber stopper and concentrated sulfuric acid is poured into the tube. The tube with contents is then heated with a burner to about 100° C. The sulfuric acid is poured out into a dry beaker and, after cooling, the tube with contents is washed with distilled water and finally boiled out twice with distilled water. The capsule and boat are treated in the same way with sulfuric acid and distilled water in a test tube. The silver is boiled with hydrochloric acid then with ammonia and finally with distilled water. The nickel parts are glowed through strongly with a gas burner. Tube and silver are dried with alcohol and ether and all is reassembled for analysis.

The author is very indebted to *E. Stenhagen* for his interest in the work and for reviewing the paper, to *I. Alperowicz* for carrying out a considerable part of the experimental work, to *A. Edenström* and Messrs. *Norstedt & Söner*, Stockholm, who are manufacturing the apparatus, for technical assistance with the construction of the mechanical parts, and to *L. Finn* for drawing the figures. The work was made possible by a grant from the Rockefeller Foundation to *E. Stenhagen* and by a grant from the Swedish National Council for Technical Research to the author.

Table I. Semimicro Test Analyses.

Nr.	Substance	Sample mg.	H_2O mg.	CO_2 mg.	H found %	H calcd. %	C found %	C calcd. %
1	Toluenesulfochloride	16,894	5,59	27,41	3,70	3,72	44,28	44,10
2	Lauric acid	16,759	18,07	44,16	12,07	12,08	71,91	71,95
3	Lauric acid	16,792	18,15	44,27	12,09	12,08	71,95	71,95
4	Toluenesulfochloride	16,474	5,49	26,65	3,73	3,72	44,15	44,10
5	Lauric acid	17,750	19,12	46,75	12,05	12,08	71,88	71,95
6	Toluenesulfochloride	18,249	6,01	29,49	3,69	3,72	44,10	44,10
7	Lauric acid	16,395	17,65	43,14	12,05	12,08	71,81	71,95
8	Toluenesulfochloride	16,138	5,36	25,98	3,72	3,72	43,93	44,10
9	Lauric acid	16,849	18,18	44,42	12,07	12,08	71,95	71,95
10	o-Nitrobenzoic acid	17,764	4,80	32,69	3,02	3,02	50,22	50,31
11	α-Nitronaphtalene	18,043	6,58	45,89	4,08	4,07	69,41	69,36
12	o-Nitrobenzoic acid	17,221	4,67	31,76	3,03	3,02	50,33	50,31
13	o-Nitrobenzoic acid	16,833	4,62	31,03	3,07	3,02	50,30	50,31
14	o-Nitrobenzoic acid	16,361	4,39	30,17	3,00	3,02	50,32	50,31
(15)	(o-Nitrobenzoic acid)	(16,605)	(4,59)	(30,81)	(3,09)	(3,02)	(50,63)	(50,31)
16	o-Nitrobenzoic acid	16,522	4,43	30,46	3,00	3,02	50,31	50,31
17	o-Nitrobenzoic acid	17,133	4,64	31,71	3,03	3,02	50,51	50,31
18	Lauric acid	16,696	17,99	44,09	12,06	12,08	72,07	71,95
19	o-Nitrobenzoic acid	16,728	4,64	30,93	3,10	3,02	50,46	50,31
20	Lauric acid	16,209	17,42	42,71	12,02	12,08	71,91	71,95
21	o-Nitrobenzoic acid	16,768	4,57	30,94	3,05	3,02	50,36	50,31
22	Lauric acid	16,705	18,01	44,10	12,06	12,08	72,04	71,95
23	o-Nitrobenzoic acid	16,387	4,45	30,26	3,04	3,02	50,39	50,31
24	Lauric acid	16,737	17,97	44,02	12,01	12,08	71,78	71,95
25	o-Nitrobenzoic acid	16,930	4,64	31,24	3,07	3,02	50,36	50,31
26	Lauric acid	16,355	17,62	43,16	12,06	12,08	72,02	71,95
27	o-Nitrobenzoic acid	16,430	4,43	30,33	3,02	3,02	50,38	50,31
28	o-Nitrobenzoic acid	17,266	4,69	31,89	3,04	3,02	50,42	50,31
29	Lauric acid	16,525	17,80	43,62	12,05	12,08	72,04	71,95
30	o-Nitrobenzoic acid	16,688	4,56	30,76	3,06	3,02	50,30	50,31
31	Lauric acid	16,569	17,90	43,73	12,09	12,08	72,03	71,95
32	o-Nitrobenzoic acid	16,616	4,52	30,61	3,05	3,02	50,27	50,31
33	Lauric acid	16,544	17,87	43,71	12,09	12,08	72,10	71,95
34	o-Nitrobenzoic acid	16,760	4,54	30,83	3,03	3,02	50,20	50,31
35	Lauric acid	16,539	17,88	43,71	12,10	12,08	72,10	71,95
36	o-Nitrobenzoic acid	17,011	4,71	31,35	3,10	3,02	50,29	50,31
37	Lauric acid	16,100	17,34	42,51	12,05	12,08	72,06	71,95

The analyses are no "chosen" analyses, but all analyses from 1 to nr. 37 were carried out in strict succession. Analysis nr. 15 must be left outside the discussion. As in this case both carbon and hydrogen are high, far beyond the limits of accuracy of the method, it seems that some misfortune must have happened with this analysis.

Analyses 1—27 were carried out without special precautions. The combustion + sweeping time was in most cases about 20 min. In several cases longer times, up to 60 min. (over lunch), have been used. The first analysis which gave a markedly high hydrogen result is nr. 19. It is significative that this analysis follows after combustion of a sample which contained

much hydrogen. It is also easily seen that the nitrogen oxides absorbed in the hydrogen absorption tube are blown out again, as the hydrogen results are generally low in analyses of compounds not nitrogen containing which follow after analyses of nitrogen containing compounds giving high results.

Analyses 28—37 were carried out in order to find out how many analyses could be carried out with the same filling of the hydrogen absorption tube before one of them was outside the limits of error. A sample containing much hydrogen was therefore analyzed alternating with a nitrogen containing sample. The combustion - sweeping time used was 40 min. for samples containing nitrogen, 20 min. for samples not containing nitrogen. Fine grained magnesium perchlorate was used at the entering side of the hydrogen absorption tube. The first analysis which is as much as 0,08% high is nr. 36.

Table II. Microanalyses carried out in routine work.

Nr.	Substance	Sample mg.	H_2O mg.	CO_2 mg.	H found %	H calcd. %	C found %	C calcd. %
1	$\Delta^{21:22}$-Tricosanoic acid	2,885	3,103	8,314	12,04	12,08	78,81	78,64
2	DL-2-Methyltricosanoic acid	2,841	3,330	8,149	13,12	31,13	78,28	78,19
3	Lauric acid	2,638	2,854	6,947	12,11	12,08	71,87	71,95
4	β-Hydroxyeicosanoic acid	2,876	3,142	7,705	12,22	12,27	73,11	73,12
5	D(—)-21-Methyltetracosanol-1	2,866	3,653	8,529	14,26	14,22	81,21	81,44
6	L(+)-3-Methyl-5-ketodocosanoic acid	3,067	3,283	8,434	11,98	12,03	75,05	74,94
7	10-Methylnonadecanoic acid	2,502	2,889	7,073	12,92	12,90	77,15	76,86
8	8-Keto-10-methylnonadecanoic acid	3,294	3,460	8,894	11,75	11,73	73,68	73,57
9	DL-11-Methylnonadecanoic acid	2,860	3,279	8,051	12,83	12,90	76,82	76,86
10	(—)-4-Methyltritriacontane	2,980	3,909	9,296	14,68	14,73	85,10	85,27
11	(—)-4-Methyl-26-ketotritriacontane	3,002	3,720	9,112	13,87	13,91	82,83	82,85
12	(—)-3-Methyldocosanoic acid	3,017	3,506	8,629	13,00	13,08	78,05	77,90
13	14,14-Dimethylpentadecanoic acid	3,297	3,726	9,144	12,65	12,67	75,69	75,50
14	D(—)-21-Methyltricosanoic acid	3,261	3,835	9,327	13,16	13,13	78,05	78,19
15	20,20-Dimethylheneicosanoic acid	3,034	3,557	8,670	13,12	13,08	77,99	77,90
16	Toluenesulfochloride	4,562	1,492	7,350	3,66	3,72	43,97	44,10
17	Thiourea	4,084	1,926	2,385	5,28	5,30	15,94	15,78
18	Chloroacetamide	4,045	1,556	3,794	4,30	4,31	25,60	25,69
19	α-Nitronaphtalene	4,049	1,481	10,299	4,09	4,07	69,41	69,36
20	o-Nitrobenzoic acid	4,102	1,133	7,592	3,09	3,02	50,51	50,31
21	3-Nitrophtalic acid	3,581	0,757	5,977	2,37	2,39	45,55	45,51

Also in this case the following analysis is low in hydrogen. It is evident that the accuracy of 0,05% for hydrogen can easily be obtained and maintained, if the precautions given above are taken. In most laboratories the results will probably be better still, as only seldom samples containing as much hydrogen as lauric acid are analyzed alternating with nitrogen containing compounds.

The analyses were carried out without special precautions using different times for combustion and sweeping. The substances were prepared by the following authors:

1. *Stenhagen, E.*, Ark. f. Kemi, **1**, 99 (1949).
2. *Ställberg-Stenhagen, S.*, Ark. f. Kemi **1**, 153 (1949).
4. *Skogh, M.*, to be published shortly.
5, 10, 11. *Ställberg-Stenhagen, S.*, and *Stenhagen, E.*, J. Biol. Chem., in the press.
6, 12. *Ställberg-Stenhagen, S.*, unpublished.
7, 8, 9. *Cavanna, R.*, and *Ställberg-Stenhagen, S.*, unpublished.
13, 15. *Arosenius, K. E., Ställberg-Stenhagen, S.*, and *Stenhagen, E.*, Ark. f. Kemi **1**, 47 (1949).
14. *Ställberg-Stenhagen, S.*, Ark. f. Kemi, in the press.

Summary.

Experiences in the determination of carbon and hydrogen with different methods are dealt with and an apparatus is described which uses a new method for vaporization of the sample, a new tube filling, and modified absorption tubes. Tapered ground joints, flat ground joints, ball and socket ground joints and flexible metal tubes are used to ascertain tightness of the apparatus without introducing risk of breakage. The accuracy for microanalyses with samples between 2 and 5 mg is 0,1% for hydrogen and 0,3% for carbon, for semimicroanalyses with samples between 10 and 20 mg 0,05% for hydrogen and 0,2 for carbon.

Zusammenfassung.

Erfahrungen mit verschiedenen Methoden zur Bestimmung von Kohlenstoff und Wasserstoff werden mitgeteilt. Eine neue Apparatur für ein neuartiges Verfahren zur Vergasung der Analysensubstanz mit neuer Rohrfüllung und abgeänderten Absorptionsröhrchen wird beschrieben. Kegel-Flach- und Kugelschliffe sowie biegsame Metallröhren gewährleisten eine gasdichte Apparatur, ohne deren Bruchsicherheit zu mindern. Die Genauigkeit der Resultate bei Mikrobestimmungen mit 2 bis 5 mg Einwaage beträgt 0,1% für Wasserstoff und 0,3% fur Kohlenstoff, bei Halbmikroanalysen mit Einwaagen von 10 bis 20 mg 0,05% für Wasserstoff und 0,2% für Kohlenstoff.

Résumé.

On met en œuvre des expériences pour le dosage du carbone et de l'hydrogène par différentes méthodes et décrit un appareil qui utilise un nouveau procédé de vaporisation de l'échantillon, un nouveau remplissage du tube à combustion et des tubes d'absorption modifiés. On emploie des rodages coniques, plans, sphériques et des tubes de métal flexibles pour assurer l'étanchéité de l'appareil sans introduire de risque de casse. La précision des

microanalyses avec des prises d'échantillon allant de 2 à 5 mg est 0,1% pour l'hydrogène et 0,3% pour le carbone; pour les semi-micro analyses, avec des prises allant de 10 à 20 mg, on trouve 0,05% pour l'hydrogène et 0,2% pour le carbone.

Literature.

[1] *R. Belcher* and *C. Spooner*, J. Chem. Soc. London, 1943, 313—316.

[2] *K. Bürger*, Ber. dtsch. chem. Ges. **72**, 40 (1939).

[3] *R. O. Clark* and *G. H. Stillson*, Ind. Engng. Chem., Analyt. Ed. **17**, 520 (1945).

[4] *P. J. Elving* and *W. R. McElroy*, Ind. Engng. Chem., Analyt. Ed. 13, 660 (1941).

[5] *F. O. Fischer*, Analyt. Chemistry, **21**, 827 (1949).

[6] *B. Flaschentraeger*, Z. angew. Chem. **39**, 717 (1926).

[7] *A. Friedrich*, Mikrochem. **10**, 329 (1932).

[8] *A. Friedrich*, ibid. **19**, 23 (1935).

[9] *L. T. Hallet*, Ind. Engng. Chem., Analyt. Ed. **14**, 975 (1942).

[10] *E. C. Horning* and *M. G. Horning*, Analyt. Chemistry **19**, 688 (1947).

[11] *G. Ingram*, Analyst **73**, 549 (1948).

[12] *W. R. Kirner*, Ind. Engng. Chem., Analyt. Ed. **10**, 342 (1938).

[13] *J. Lindner*, „Mikromaßanalytische Bestimmung des Kohlenstoffes und Wasserstoffes mit grundlegender Behandlung der Fehlerquellen in der Elementaranalyse." Verl. Chemie, Berlin 1935.

[14] *J. Lindner*, ibid. p. 119.

[15] *J. Lindner*, ibid. p. 83—84.

[16] *J. Lindner*, ibid. p. 133—181.

[17] *J. Lindner*, ibid. p. 40—45.

[18] *Müller* and *Willenberg*, J. prakt. Chem. **99**, 34—44 (1919).

[19] *W. M. MacNevin* and *J. E. Varner*, Ind. Engng. Chem., Analyt. Ed. **15**, 224 (1943).

[20] *J. B. Niederl* and *V. Niederl*, "Micromethods of Quantitative organic Analysis", 2nd ed., John Wiley and Sons, New York 1942.

[21] *A. N. Prater*, Ind. Engng. Chem., Analyt. Ed. **12**, 184 (1940).

[22] *F. Pregl*, Quantitative organische Mikroanalyse, 5. Aufl., neubearbeitet von *H. Roth*, Springer-Verlag, Wien. 1947, p. 18.

[23] *W. A. Pokrowski*, Zawodskaja Lab. **14**, 633—4 (1948), ref. by Chem. Zbl. **1949**, I, 326.

[24] *G. L. Royer*, *A. R. Norton* and *O. E. Sundberg*, Ind. Engng. Chem., Analyt. Ed. **12**, 688—90 (1940).

[25] *A. Steyermark*, Ind. Engng. Chem., Analyt. Ed. **17**, 526 (1945).

[26] *W. Zimmermann*, Mikrochem. **31**, 149 (1943).

[27] *W. Zimmermann*, private communication.

Aus dem Forschungslaboratorium für organische Chemie der Technischen Hochschule, Mexiko, D. F.

Über einen Mikro-Gasreaktor.

Von

Joseph Erdos.

Mit 2 Abbildungen.

(Eingelangt am 30. März 1950.)

In einer früheren Mitteilung[1] haben wir einen einfachen Mikro-Apparat für Reaktionen in der Dampf- und Gasphase beschrieben. In diesem wurde z. B. die Chlorsulfonsäure als Veresterungskatalysator auch in der Gasphase bequem und gründlich studiert[2, 3]. Um schließlich das Verhältnis zwischen Chlorsulfonsäure, Essigsäure und Äthylalkohol (sowie anderer flüchtiger Säuren und Alkohole) genau festlegen zu können, waren wir gezwungen, noch kleinere Substanzmengen in Arbeit zu nehmen.

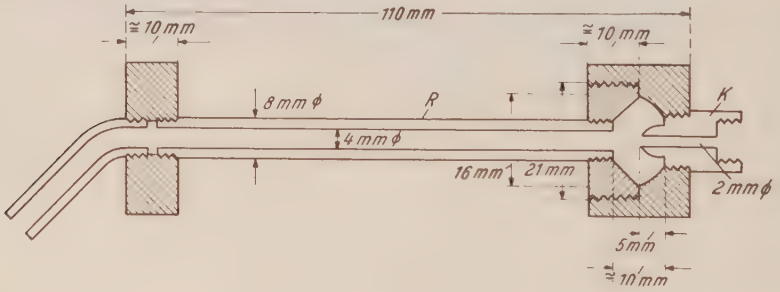


Abb. 1.

Mit 1.5 Millimol Chlorsulfonsäure konnten wir nämlich auch noch 10 Mol Essigsäure in den Äthylester überführen. Um Zeit und Material zu sparen, haben wir nun aus rostfreiem Stahl ein einfaches Aggregat verfertigen lassen, welches in Abb. 1 wiedergegeben ist.

Das eigentliche Reaktionsröhrchen (R) hat ein Fassungsvermögen von ungefähr 1 ml. Der Kopfteil (K) ist auswechselbar und statt der abge-

bildeten Ausführung können wir auch solche mit zwei oder drei feinen Bohrungen anwenden, wenn es sich z. B. darum handelt, Dämpfe oder Gase gesondert der Reaktion zuzuführen (Abb. 2). Die Einführungsdüsen des Kopfteiles werden durch Metallröhrchen mit dem Entwicklungskolben oder Glaszylinder verbunden. Der Apparat wird in einer kleinen, mit Sand gefüllten Kupferkammer auf der gewünschten Temperatur gehalten.

Bei unseren Versuchen über die oben genannte Veresterung haben wir das Röhrchen *R* mit ausgeglühten Bimssteinkörnchen gefüllt, die mit ungefähr 1 Millimol Chlorsulfonsäure getränkt waren. Es wurde ein Dampfgemisch von Essigsäure und Alkohol im optimalen Verhältnis 1 : 1,5 Mol bei Temperaturen zwischen 100 bis 300° C durchgeleitet. Wir konnten feststellen, daß pro Mol Chlorsulfonsäure auch 1000 Mole Essigsäure verestert werden können.

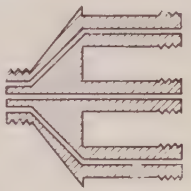


Abb. 2.

Die gleiche Anordnung haben wir auch für Mikro-Hydrierungen verwendet. Wir konnten das Röhrchen *R* auch vielfach als Mikro-Bombenrohr an beiden Enden abgeflanscht verwenden, wobei die zur Reaktion gebrachten Substanzen entweder direkt in dem Röhrchen oder in geschlossenen Glaskapillaren darin erhitzt wurden.

Zusammenfassung.

Es wird der abgebildete, einfache, aus rostfreiem Stahl verfertigte Apparat beschrieben, mit dessen Hilfe unter anderem die Chlorsulfonsäure als Veresterungskatalysator in der Gasphase untersucht wurde. Er dient auch zu Mikro-Hydrierungen und als Mikro-Bombenrohr.

Summary.

The simple apparatus, constructed of stainless steel, is described, with whose help a study was made, among others, of the use of chlorosulfonic acid as esterifying catalyst in the gas phase. It serves also for micro-hydrogenations and as micro-bomb tube.

Résumé.

On décrit avec schéma, un appareil simple, construit en acier inoxydable, au moyen duquel, entre autres, on a pu étudier, en phase gazeuse, la chlorhydrine sulfurique, comme catalyseur d'estérification. Cet appareil sert aussi pour la micro-hydrogénation et comme micro-bombe.

Literatur.

[1] *J. Erdos*, Mikrochem. **33**, 361 (1948).
[2] *J. Erdos*, Bull. soc. chim. France (5) **16**, 150 (1949).
[3] *J. Erdos* u. *E. Ureta*, Anales de la Escuela Nacional de Ciencias Biologicas, Mexico, D. F. im Druck.

The Analytical Laboratories of Fordham University, New York, N. Y.

A Study of Potassium Dicyanoguanidine as a Possible Analytical Reagent.

By

J. J. Draney, L. K. Yanowski and **M. Cefola.**

With 2 figures.

(Received April 4, 1950.)

Guanidine and many of its derivatives have been employed as analytical reagents in inorganic analysis[1, 2, 3]. With this in mind the authors have undertaken the investigation of a new derivative, potassium dicyanoguanidine[4]. The instability and tendency of the free acid to polymerize precludes its use in analytical procedures.

The heavy metal salts of dicyanoguanidine are insoluble in water and are prepared by the addition of an aqueous solution of potassium dicyanoguanidine to a solution of the heavy metal salt[5]. Since numerous salts of dicyanoguanidine, including those of the platinum group had not, to our knowledge, been investigated, it seemed advisable to do so. The color and formulae of the known salts suggest that they are, as might be expected, the normal salts of a monobasic acid.

On the basis of the indicated tautomerism in dicyandiamide[6, 7] and in derivatives[8, 9] of cyanamide having the structure R—NH—C≡N, it would seem that potassium dicyanoguanidine could establish in solution an equilibrium, if only to a small extent, corresponding to:

$$\mathrm{NC{-}\overset{\cdot}{N}{-}\overset{\cdot\cdot}{C}{-}NH{-}CN} \rightleftarrows \mathrm{NC{-}\overset{\cdot}{N}{-}\overset{\cdot}{C}{=}N{-}CN} \rightleftarrows \mathrm{NC{-}\overset{\cdot}{N}{-}\overset{\cdot}{C}{-}N{=}C{=}NH}$$

$$\mathrm{K} \qquad\qquad \mathrm{K} \qquad\qquad \mathrm{K}$$

Compounds capable of forming 5- or 6-membered rings by coordinating with a metal, are usually those to be evaluated first as analytical reagents because experience has shown that the majority of chelates possess rings of this size.[10] A number of isolable complexes, however, have been prepared which contain from 4- to 12-membered rings. Recently *West*[11] has disco-

vered a sensitive test for palladium using *p*-fuchsin. The resulting complex, apparently, has an unusually large ring structure. These last two facts demonstrate the inadvisability of rejecting an organic compound as a possible reagent solely on the basis of its not having coordinating centers in the 1,4 or 1,5 positions.

It is well known that nitriles, both aliphatic and aromatic, can form complexes[12, 13] especially of the addition type. Nevertheless, few attempts have been made to employ them as analytical reagents. Cognizant of these facts, the authors believe that the examination of various nitriles will reveal new compounds of analytical importance.

Experimental.

The commercial product was recrystallized from hot water and a saturated aqueous solution was prepared. Solutions thus obtained were always slightly cloudy, but became perfectly clear when filtered. The stock solutions (10 mg/ml) gave results shown in Table I. To one drop (0,05 ml) of the test solution placed in a spot plate depression (black and white) was added one drop of 2-normal hydrochloric acid and one drop of the reagent. This procedure was repeated using spot test paper and a centrifuge cone. Preliminary tests in neutral and basic solution gave indications of low selectivity and were therefore not recorded.

Table I.

Ion	Precipitate	Remarks	Limit of Identification	Limiting Concentration
Cu^{++}	blue green	amorphous		
Ag^{+}	white	amorphous		
Hg_2^{++}	white	amorphous		
Hg^{++}	white	amorphous		
$PtCl_6^{--}$	yellow	crystalline (slow to form)		
Pd^{++}	yellow	amorphous		1/2,000
Fe^{+++}		red coloration	1 γ	1/10,000
Au^{+++}	yellow	amorphous		

The following cations failed to give a detectable precipitate or coloration: Zn^{++}, Cd^{++}, Tl^{+}, Sn^{++++}, Pb^{++}, As^{+++}, Sb^{+++}, Bi^{+++}, Na^{+}, K^{+}, NH_4^{+}, Rb^{+}, Be^{++}, Mg^{++}, Ca^{++}, Sr^{++}, Ba^{++}, Al^{+++}, La^{+++}, Zr^{++++}, Ce^{+++}, Cr^{+++}, Mn^{++}, Fe^{++}, Co^{++}, Ni^{++}, UO_2^{++}, Os^{++++}, Ir^{++++}, Rh^{+++}, $PtCl_4^{--}$, Ru^{+++}. Potassium dicyanoguanidine reacts with ferric salts in acid solution to give a red coloration which is easily detectable in the absence of colored ions such as dichromate. The color cannot be extracted by any of the common organic solvents such as: benzene, ether, dioxane, chloroform, carbon disulphide, carbon tetrachloride etc. Fluorides,

oxalates and tartrates reduce the intensity of the color to such an extent as to make it difficult to detect.

Palladous salts in acid solution form yellow precipitates with potassium dicyanoguanidine which appear to be amorphous at a magnification of 450×. Analysis of the palladium compound, freshly precipitated and thoroughly washed, gave the following:

Found:	Calculated for $Pd(N_5C_3H_2)_2 \cdot 2\,H_2O$:
% Pd 29,56	29,75
% N 39,11	39,03

The above analysis is in substantial agreement with the formulation of a dihydrate.

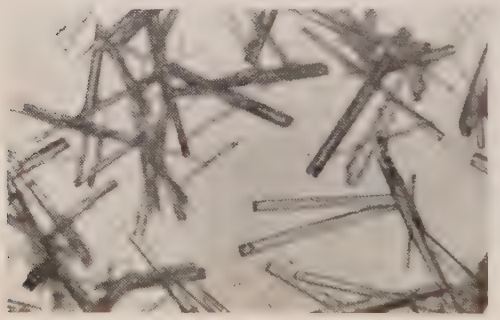


Fig. 1. Potassium Dicyanoguanidine, 100 ×.

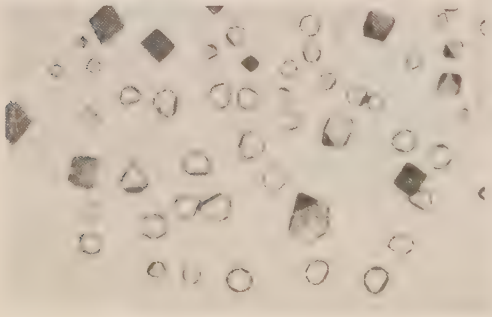


Fig. 2. Platinum Test, 100 ×.

Platinum dicyanoguanidine can be differentiated from precipitates formed by gold and palladium since the platinum compound is crystalline. The crystals formed by the other platinum group metals from a 1% solution can be distinguished from those formed by platinum by means of their characteristic shape and color. Photomicrographs, Figs. 1 and 2, show the recrystallized reagent and the platinum compound with potassium dicyanoguanidine, respectively.

Acknowledgment.

The authors are grateful to the American Cyanamid Company for supplying the reagent and to Messrs. *Ross Bayes* and *Frank Meier* of the American Platinum Works for contributing some of the platinum group salts. The photomicrographs were supplied by *B. Miccioli*.

Summary.

The following ions: Cu^{++}, Ag^{+}, Hg_2^{++}, Hg^{++}, $PtCl_6^{--}$, Pd^{++}, Au^{+++} in acid solution, produced insoluble compounds with an aqueous solution

of potassium dicyanoguanidine. Ferric ion produced a red coloration with the same reagent. The results obtained with $PtCl_6^{--}$, Pd^{++} and Fe^{+++} are sufficiently characteristic to be used for the detection of these ions.

Zusammenfassung.

Folgende Ionen geben in saurem Milieu mit einer wässerigen Lösung von Kalium-dicyanoguanidin unlösliche Verbindungen: Cu^{++}, Ag^{+}, Hg_2^{++}, Hg^{++}, $PtCl_6^{--}$, Pd^{++} und Au^{+++}. Ferriionen geben mit demselben Reagens Rotfärbung. Die mit $PtCl_6^{--}$, Pd^{++} und Fe^{+++} erhaltenen Reaktionsprodukte sind ausreichend charakteristisch, um für den Nachweis dieser Ionen verwendet werden zu können.

Résumé.

Les ions suivants: Cu^{++}, Ag^{+}, Hg_2^{++}, Hg^{++}, $PtCl_6^{--}$, Pd^{++}, Au^{+++}, en solution acide, ont donné des composés insolubles avec une solution aqueuse du dérivé potassé de la dicyanoguanidine. L'ion ferrique a donné une coloration rouge avec le même réactif. Les résultats obtenus avec $PtCl_6^{--}$, Pd^{++} et Fe^{+++} sont suffisamment caractéristiques pour être employés dans la recherche de ces ions.

Literature.

[1] *A. Werner*, „Neuere Anschauungen auf dem Gebiete der anorganischen Chemie", F. Vieweg & Sohn, Braunschweig, Germany 1920, p. 247.

[2] *F. J. Welcher*, Organic Analytical Reagents, Van Nostrand Co., New York, N. Y. 1947. Vol. 3, p. 285.

[3] *W. Whitmore* and *H. Schneider*, Mikrochem. **7**, 279—319 (1935).

[4] *D. W. Kaiser* and *J. T. Thurston*, USP 2,371.100 Chem. Abstr. **39**, 3553 (1945).

[5] American Cyanamid Co., New Products Bulletin, Collective Vol. **1**, 87 (1949).

[6] *W. C. Schneider*, J. Amer. Chem. Soc. **72**, 761—3 (1950).

[7] *M. T. Dangyan*, Proc. Acad. Sci. Armenian USSR 1944, 1 no. $^1/_2$, 22, Chem. Abstr. **40**, 2799 (1946).

[8] *L. Hunter* and *H. A. Rees*, Nature **153**, 284 (1944).

[9] *L. Hunter* and *H. A. Rees*, J. Amer. Chem. Soc. **67**, 617 (1945).

[10] *F. Feigl*, Chemistry of Specific, Selective and Sensitive Reactions, Elsevier, New York, N. Y. 1949, chpt. VI.

[11] *P. West*, Analyt. Chim. Acta **2**, 133 (1948).

[12] *H. Lebedinski* and *P. V. Semanovskii*, Ann. Secteur Platine, Inst. Chem. Gen. USSR No. **16**, 53—6 (1939).

[13] *M. S. Kharash* and *T. M. Beck*, J. Amer. Chem. Soc. **56**, 2057—60 (1934).

[14] *W. M. Whaley* and *E. B. Starkey*, J. Amer. Chem. Soc. **68**, 793—795 (1946).

[15] *F. Feigl*, Laboratory Manual of Spot Test, Academic Press, New York, N. Y. 1943, p. 2.

Laboratoire de chimie B, Sorbonne, Paris.

Gravimétrie automatique en chimie minérale.

Par

Clément Duval*.

Avec 12 figures.

(Reçu le 8 avril 1950.)

On connaît les travaux remarquables, parus dans cette revue[1], au cours desquels, *W. Zimmermann* a fondé l'automaticité des dosages organiques du carbone, de l'hydrogène, de l'azote, etc. et le développement universel que ces méthodes ont trouvé.

Il était évidemment souhaitable de pouvoir doser également en une vingtaine de minutes, n'importe quel ion minéral, avec la précision habituelle de la gravimétrie, et d'une manière indépendante de l'habileté de l'opérateur.

Toutefois, en chimie minérale, le problème ne se pose pas de la même façon. En chimie organique, des milliers de corps, dont on s'est assuré de la pureté par des moyens physiques, peuvent se doser suivant la *même* technique. Dans notre domaine inorganique, on peut dire que deux ions différents possèdent des techniques de dosage différentes et comme il est très rare, en chimie minérale, d'avoir un corps pur à doser, que l'on est obligé d'effectuer des séparations souvent pénibles, souvent imparfaites, variables d'un échantillon à l'autre, il est hautement souhaitable de pouvoir doser pondéralement ces corps minéraux *sans effectuer préalablement les séparations.*

Je me suis bien vite rendu compte que la résolution d'un si vaste problème ne pouvait se faire que si l'on effectuait les travaux préliminaires suivants:

1° *Construire* un appareil permettant d'enregistrer la perte de poids d'une substance chauffée;

* Avec la collaboration de Jean Besson, Pierre Champ, Monique De Clercq, Thérèse Dupuis, Raymonde Duval, Pierre Fauconnier, Yvette Marin, Josette Morandat, André Morette, Simonne Panchout, Simonne Peltier, Janine Stachtchenko, Suzanne Tribalat, Dat Xuong.

2° *Enregistrer* la courbe de thermolyse de *tous* les précipités signalés dans la littérature (il y en avait 871 au 1er janvier 1950) afin de savoir: a) si les corps correspondants pouvaient acquérir un poids constant, b) à partir de quelle température ou entre quelles températures, ce poids constant pouvait être atteint. Remarquons que l'analyse *ordinaire*, c'est-à-dire, avec pesée sur une balance ou une microbalance à plateaux, à poids et cavaliers, ne pouvait que profiter des résultats numériques accumulés. Deux exemples seulement le montreront. L'anhydride molybdique ne se sublime pas avant 780° lorsqu'il est seul, d'après *T. Dupuis*,[2] alors que *F. Pavelka* et *A. Zucchelli*[3] indiquent 300°. Inversement, le pyrophosphate de magnésium acquiert un poids constant dès 477°; il est donc parfaitement inutile de le maintenir pendant 3 h au chalumeau ou sur le bec Meker. Je me suis toujours demandé, en effet, pourquoi les auteurs étaient si prolixes de détails lorsqu'il s'agissait de fixer les conditions de précipitation (volume du liquide à doser, concentration maximum, volume et titre du réactif, p_H du milieu, durée du repos du précipité, numéro du creuset filtrant ou du filtre sans cendre, préparation et volume du liquide de lavage) alors que l'on ne trouve souvent rien dans les grands traités classiques (*Rose*, *Fresenius*, *Carnot*, *Treadwell*, *Rüdisüle*, *Fresenius* et *Jander*...) sur ce qui touche son traitement ultérieur, sauf, en règle générale, ce simple renseignement: «*et l'on calcine à poids constant*» ou des phrases savoureuses comme «on chauffe sans dépasser le sombre», «on chauffe de façon que seul le fond du creuset soit rouge», «on chauffe sur le bec Meker ouvert en grand», etc.

Ce qui était excusable à l'expérience de *Berzélius* et de *Rose* ne l'est plus depuis 70 ans que *Le Chatelier* a inventé le couple thermoélectrique. Il est même plus facile de s'en servir que de faire une mesure de p_H avec l'électrode de verre.

3° *Sélectionner* les méthodes gravimétriques connues de façon que soient satisfaites simultanément les conditions suivantes:

a) précipitation quantitative et immédiate,

b) filtration immédiate,

c) séchage immédiat,

d) obtention d'un palier de poids constant à la plus basse température possible.

Ensuite, on pouvait faire entrer en ligne de compte le prix du réactif, puis, le choix du facteur analytique le plus faible possible.

Enfin, on pouvait faire entrer en jeu la question de savoir s'il était plus avantageux dans le cas des dosages de routine d'acheter une thermobalance (à peu près le prix d'une bonne microbalance), d'en amortir le prix, de payer le traitement d'une aide-technique (non spécialisée), capable, toutes les 20 minutes de changer de substance à doser et d'en présenter les résultats tangibles sous forme d'un enregistrement auquel

il sera loisible de se reporter même 5 ans plus tard, ou de régler les émoluments d'un ingénieur-chimiste qui, avec du matériel de peu de valeur, effectuera les évaporations, séparations, précipitations, filtrations sur papier, calcinations du papier, chauffage du creuset à une température indéterminée (fonction de la qualité du gaz d'éclairage ce jour-là) et pendant un temps indéterminé, pesée, nouveau chauffage, nouvelle pesée, risque de se tromper dans les poids; de toutes façons, on ne garde alors aucune preuve, si le dosage est faux, qu'il y ait eu faute volontaire ou involontaire.

Depuis une visite à Ludwigshafen en 1946, je dois dire que l'idée de réaliser des dosages automatiques en chimie minérale ne m'a plus quitté et 4 ans plus tard, voici le point que l'on peut faire de la question.

1⁰ La thermobalance décrite par *Chevenard*, *Waché* et de *La Tullaye*[4] a été adaptée, modifiée pour devenir d'un emploi commode en analyse. Robuste, inusable, pratiquement indéréglable, donnant des résultats reproductibles, non seulement sur le même appareil, mais sur deux appareils différents, elle est maintenant fabriquée en série*. Les plus récentes modifications portent sur l'introduction d'une cloche permettant de travailler dans un gaz autre que l'air, sur un accroissement de la sensibilité de façon à obtenir une semi-microbalance et de mettre ainsi une variation de poids de $^1/_{100}$ mg en évidence, puis, la substitution à l'inscription photographique, d'un dispositif électronique à plume, de façon, que l'opérateur voie à tout moment la courbe de thermolyse se dessiner afin qu'il puisse arrêter, ralentir, accélérer le chauffage à volonté et qu'il lise, à n'importe quelle température, sur un papier millimétrique, le poids de la substance chauffée.

2⁰ Sous ma direction, les personnes mentionnées dans le titre, ont préparé dans les conditions fixées par les données de la littérature, tous les précipités proposés en analyse gravimétrique. (Je fais exception pour quelques terres yttriques et pour ceux des précipités qui doivent être réduits par l'hydrogène.) Très souvent, il a fallu préparer le réactif précipitant qui manquait dans le commerce. De nombreuses personnalités m'ont d'ailleurs envoyé très aimablement — parfois par avion — des échantillons rares de leur collection. C'est ici le lieu de les remercier chaleureusement**.

* Société anonyme de Commentry, Fourchambault, Decazeville, 84 Rue de Lille, Paris. 7.

** Mme Ramart, Mlle Sadet, MM. Cattelain, Chabrier, Charlot, Cheramy, Denis, Dufraisse, Dulou, Etienne, Janot, Lebeau, Nguyen Huu, Rumpf, Société Prolabo, Société Theraplix (Paris).

Mme Herrmann-Gurfinkel (Bruxelles), MM. Belcher (Birmingham), Feigl (Rio de Janeiro), Freiser (Pittsburgh), Hoste (Gand), Hovorka (Prague), Johnson (Londres), Kuraš (Oblamone), Majumdar (Calcutta), Naves (Genève), Oesper (Cincinnati), Okač (Brno), Rosin (Rahway), Ryan (Chicago), Schwarzenbach (Zürich), Smith Jr. (Knoxville), Strafford (Manchester), Van Nieuwenburg (Delft), Wenger (Genève), Yoe (Charlottesville).

Tous ces précipités ont été chauffés de 20° à 950—1000°, à moins qu'ils n'explosent avant ou ne se subliment. J'avais tout d'abord exclu les dépôts électrolytiques, mais, à la demande de plusieurs correspondants, j'ai complété cette étude pour le thallium, le plomb, le nickel, le cuivre, le cobalt, le zinc, l'or, le mercure, ce qui a fourni des résultats intéressants.

Sur les courbes enregistrées, on porte en ordonnées, les variations de poids, en abscisses, les temps ou plus souvent, les températures. *Si donc, une courbe présente une partie parallèle au bord inférieur de la feuille* (palier horizontal), *on sera assuré d'y voir un poids constant.* Les extrémités du palier étant connues à 1° près, on voit que la littérature de chimie analytique s'enrichit d'un grand nombre de données. Les résultats ne sont reproductibles, il est vrai, que si le corps n'est pas explosif; dans ce cas, en effet, la température d'explosion est d'autant plus basse que la vitesse de chauffe est plus rapide.

De la sorte, nous avons pu trier les méthodes dignes de foi et les méthodes sans valeur*, rectifier des formules et surtout les températures de séchage proposées dans les manuels; il nous a parfois été donné de constater des écarts de 600°.

En examinant les courbes tracées, on peut répondre à la question qui a fait couler beaucoup d'encre, de savoir s'il fallait sécher ou calciner un précipité. Il faut répondre «en normand»; cela dépend de l'allure de la courbe de thermolyse.

3° Pour quelques corps seulement: calcium, magnésium, vanadium, bismuth, aluminium, béryllium, or, des études critiques ont été faites pour comparer les méthodes criblées après passage à la thermobalance.

4° Des corps nouveaux manifestés sur les paliers ont été décrits pour la première fois. Pour certains corps instables, nous avons donné les limites de température pour leur obtention (sulfure d'antimoine, acide métaborique, acide métavanadique, etc.).

5° Certaines méthodes classiques d'analyse ont été reléguées au second plan (Ex. dosage du magnésium par l'oxine); d'autres, au contraire, mises à l'honneur (cuivre par le néocupferron, béryllium par l'ammoniac).

6° Nous avons noté avec soin toutes les méthodes qui permettent d'atteindre un poids constant, ou, ce qui revient au même, toutes les courbes permettant d'acquérir un palier horizontal à la plus basse température possible (pratiquement au-dessous de 200°), pour que ce palier puisse être obtenu rapidement et que l'on puisse faire usage des creusets à soie de verre dont il est question plus loin.

C'est l'obtention de ces paliers qui m'a conduit à la mise au point de la *gravimétrie automatique*[5] que je vais développer dans les pages suivantes.

---

* Pour reprendre une expression plaisante de *F. Feigl*, j'ai fait — paraît-il — l'anatomie pathologique de la chimie analytique.

7° J'ai rapproché la courbe de thermolyse de corps voisins avec le même réactif précipitant afin de voir si l'*on pourrait doser ces corps en mélange* sans les séparer; ainsi, les graphiques nous donnent les températures suivantes pour le commencement de la dissociation de 3 perchlorates insolubles dans l'alcool:

Perchlorate de rubidium ..... 473°
Perchlorate de césium ..... 611°
Perchlorate de potassium..... 653°.

Ces températures sont suffisamment éloignées l'une de l'autre pour permettre une séparation (les chlorures résultants sont solubles dans l'eau) ou un dosage des 3 métaux alcalins l'un près de l'autre.

Nous avons déjà fait de la sorte quelques mises au point: dosage Ca-Mg; dosage d'un alliage Ag-Cu, etc. C'est évidemment cette partie que nous comptons étudier expérimentalement maintenant. Le nombre des problèmes ne manque pas et, l'on m'en propose tous les jours. Je dirai plus loin quelles sont les possibilités résultant d'une telle technique.

Il faut noter aussi, *pour l'avenir*, que si un chercheur découvre une nouvelle méthode gravimétrique, une simple expérience de 3 heures peut lui faire gagner des semaines de travail. En effet, de deux choses l'une: a) si la courbe tracée avec le précipité ne présente aucun palier horizontal, la méthode ne vaut rien, même si la précipitation est totale, si le précipité ne passe pas au travers des filtres, etc. Ainsi, nous avons montré que le periodate triple de lithium-potassium-fer ne pouvait être pesé à poids constant à aucune température. Dans ce cas, on a toutefois l'ultime ressource de dissoudre le précipité dans un liquide convenable et de terminer par une volumétrie ou une colorimétrie; b) s'il y a un palier au moins, l'auteur fera toutes les dessiccations à une température indiquée entre celles des extrémités du palier. En tous cas, c'est une grossière erreur de penser qu'un corps a toujours perdu son humidité à 105°.

D'une manière générale, on chauffe beaucoup trop haut et beaucoup trop longtemps les précipités. Le dosage automatique présente un avantage certain dans le cas des précipités hygroscopiques, puisqu'on les «pèse» sans les sortir du four.

Inversement si un précipité gagne de l'oxygène par chauffage pour l'abandonner réversiblement au cours du refroidissement (Ex.: nitrate de nitron), il peut être parfois délicat de l'utiliser en gravimétrie automatique.

L'appareillage.

En principe, la méthode thermopondérale est tellement simple que nombre de chercheurs ont cru pouvoir utiliser une balance de précision ordinaire — plus ou moins usée — en lui faisant subir quelques modifi-

cations; on munit le fléau d'un miroir; on perce le plancher de la balance; l'un des plateaux est remplacé par une tige pénétrant dans un four placé au-dessous, etc. Ces solutions faciles comportent de nombreux défauts dont voici les principaux. La tige qui pénètre dans le four frotte si l'orifice d'entrée est étroit, est soumise à des courants de convection s'il est trop large. L'effet se fait surtout sentir au-dessus de 600°. D'ailleurs, le couteau et le plan d'agate traditionnels d'une balance ne peuvent plus être recommandés lorsque, au lieu du contact intermittent des pesées habituelles, la pesée continue leur impose un contact permanent. Les trépidations, fréquentes dans les laboratoires industriels, émoussent l'arête des couteaux.

La suspension bi-funiculaire exempte de frottements solides réalise un axe d'orientation invariable bien mieux qu'un couteau. Le four à cloche, fermé en haut, venant coiffer la substance qui est placée *au-dessus* de la balance, rend les courants de convection d'air chaud inoffensifs. L'enroulement bifilaire dans le four contribue aussi à rendre l'action des champs créés, sans effet sur les substances magnétiques chauffées.

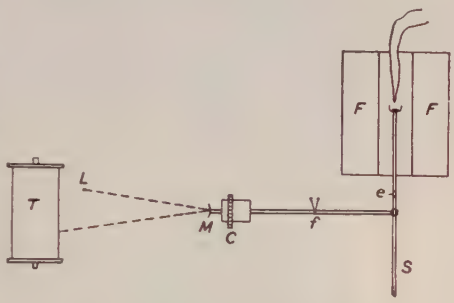


Fig. 1. Schéma de la thermobalance.

La figure 1 donne le schéma de la thermobalance utilisée. Le fléau *f*, en duralumin, non magnétique, de 23 cm de longueur est supporté par deux groupes de fils de tungstène de $^1/_{50}$ mm de diamètre. A l'une des extrémités est adaptée une baguette de silice *S* rigoureusement verticale et bien lestée, au sommet de laquelle la substance étudiée ou dosée se trouve disposée dans un creuset (ou sur une plaque ou suspendue à une herse s'il s'agit de fils métalliques). L'autre extrémité du fléau est munie d'un contrepoids *C* et porte le miroir *M* qui reçoit le rayon incident, bien diaphragmé, issu d'une lampe d'auto *L*. Le rayon réfléchi frappe un papier photographique 24 × 30 cm soigneusement enroulé sur un cylindre tournant *T* animé d'un mouvement de rotation uniforme (mouvement d'horlogerie ou moteur synchrone) et d'axe rigoureusement vertical.

Les températures sont mesurées à un degré près à l'aide d'un couple platine-platine rhodié dont la soudure chaude, logée dans une gaîne de silice, arrive au niveau de la substance chauffée.

L'étalonnage en poids se fait en disposant sur une petite plateforme e soutenue par la tige de silice, une surcharge de 50 mg formée d'un fil d'aluminium analogue à celui des microbalances. Sur tous les enregistre-

ments, 50 mg de gain ou de perte en ordonnées correspondent à 25 mm pris sur le papier après séchage.

La figure 2 donne une photographie de la balance proprement dite surmontée par le four, montant pratiquement jusqu'à 1100°, ce qui est largement suffisant pour tous les problèmes d'analyse. (Nous n'avons jamais eu besoin de chauffer au-dessus de 1035°, et encore, une seule fois.) Cette balance est associée à la cage munie du chassis photographique, contenant le tambour. On n'a pas représenté les annexes, c'est-à-dire un

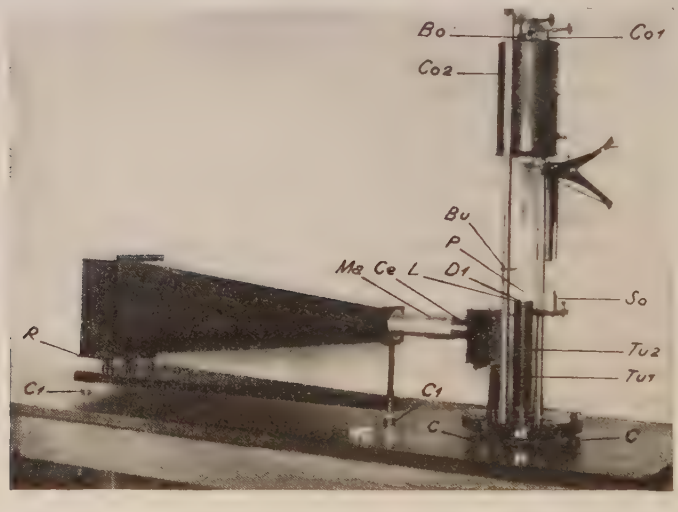


Fig. 2. Photographie de la balance et de la cage (Longueur réelle 1,32 m.).

C, *C*, C_1, C_1, vis calantes, *R* plate-forme métallique supportant le chassis photographique, Tu_1, Tu_2 enveloppes de tôle protégeant les amortisseurs, l'extrémité du fléau et la tige de silice, *So* source froide, Co_1, Co_2 guides métalliques, verticaux du four, *Bo* bouchon en alliage inattaquable soutenant la gaîne de la soudure chaude, *Bu* butée d'arrêt pour le four, *P* tige de silice supportant le creuset, D_1 couvercle de tôle protégeant l'huile des amortisseurs contre la chute des poussières, *L* languette métallique bouchant la fente du couvercle précédent, *Ce* collerette protégeant le fléau, *Ma* manchon métallique, ouaté intérieurement, permettant de raccorder la balance et la cage.

transformateur 110/8 volts, un ampèremètre 0—7 ampères, un voltmètre 0—110 volts, le relais dont il sera question plus loin, le rhéostat automatique et l'inscripteur automatique de températures. Par contre, on voit sur la table, une tige de silice et un creuset. Les lettres abréviatives sont les mêmes que sur la figure 3.

La figure 3 est une reproduction photographique du pied de la thermobalance dont tous les organes de protection ont été enlevés pour la clarté.

Organes accessoires.

Le rhéostat automatique. Il est formé d'un alliage riche en nickel et en chrome, construit par les aciéries d'Imphy. Chauffé à haute tempéra-

ture et dans une atmosphère convenable, il se recouvre d'une mince pellicule d'oxyde, solide et très adhérente, mauvaise conductrice de l'électricité. Cet oxyde est gratté sur le trajet des balais. La commande de ceux-ci est faite par un mouvement d'horlogerie permettant de réaliser une infinité de méthodes d'échauffement. Grâce à une boite de vitesses,

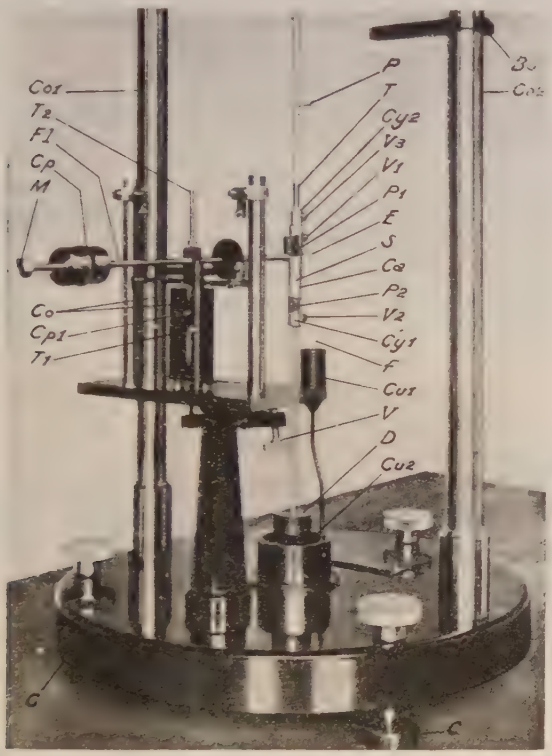


Fig. 3. Le pied de la thermobalance (Diamètre réel: 30 cm.).

Bu butée pour le four, Co_1 Co_2 colonnes supportant le four, *C C* vis calantes, Cu_1 Cu_2 cuves renfermant les 2 amortisseurs et de l'huile, *D* excentrique permettant de régler bien verticalement la tige de silice, *V* vis de blocage de la balance, Cy_1 Cy_2 vis de serrage du fil de tungstène de $\frac{1}{50}$ de mm. de diamètre permettant de faire l'articulation entre le fléau et la tige, V_1 V_2 les têtes de ces vis, *F* tige supportant l'amortisseur supérieur, *S* le fil de tungstène, *Ca* cadre supportant la tige et supporté par le fil *S*, P_1 P_2 mâchoires serrant le fil *S*, *E* extrémité du fléau, V_1 vis serrant le collier de la tige de silice, *T* douille de laiton de la tige de silice, *P* plateforme pour l'étalonnage, *Fl* fléau, *M* miroir, *Cp* contrepoids, T_1 T_2 tiges de réglage, *Co* colonne supportant la balance, Cp_1 pièce mobile servant au transport de la balance. Les deux fils de tungstène supportant le fléau ne sont pas visibles.

il est possible d'échauffer le four suivant trois modes principaux: 0 à 1000° en 1 h 30, 0 à 700° en 2 h, 0 à 250° en 3 h.

Le système d'éclairage. C'est une petite lampe d'auto alimentée sous 8 volts et dont le faisceau, dirigé vers le miroir du fléau, est diaphragmé par une plaque métallique percée d'un trou de 0,1 mm de diamètre.

Ce diaphragme est surmonté d'une fente étroite normalement voilée par une plaque-écran servant d'armature à un petit électro-aimant. Cette fente se démasque à la volonté de l'observateur, quand celui-ci voit l'aiguille du millivoltmètre du couple, passer devant une division choisie à l'avance. Il en résulte que l'on peut jalonner la courbe de perte de poids, d'une série de petits traits verticaux auquels il suffit après développement et séchage du papier photographique, d'attribuer les températures lues sur la courbe d'étalonnage du thermocouple.

Pour le réglage préalable, le rayon réfléchi tombe sur un verre dépoli et le diaphragme de 0,1 mm de diamètre est remplacé par un autre de 5 mm de diamètre que l'on escamote ensuite au moment de placer le tambour inscripteur.

Le thermorégulateur. Il est intéressant, pour amener les creusets à poids constant, de les maintenir à une température déterminée indiquée une fois pour toutes sur la courbe de thermolyse. Les fours utilisés possèdent alors un dispositif de chauffage par «tout ou rien» permettant de les maintenir en thermostat par l'intermédiaire d'un relais formé d'un basculeur à mercure de type tout à fait bien connu.

Le papier photographique. J'utilise deux sortes de papiers de la marque. As de Trèfle, du type mat; l'un, très rapide, spécial pour enregistrement, donne les moindres détails des pertes et des gains de poids, notamment au moment des décompositions brusques (cas des dérivés nitrosés, oximes, cupferronates, picrates); l'autre est beaucoup plus lent et sert à faire les dosages automatiques; on y inscrit des traits à peine visibles mais très étroits, d'épaisseur moyenne 0,1 mm ce qui correspond à 0,2 mg environ. Le papier ayant 240 mm de hauteur, ce qui équivant à un gain ou à une perte maximum de substance de 480 mg, on voit que l'erreur relative sur une «pesée» est au minimum de $4 \cdot 10^{-4}$.

L'expérience nous a prouvé que cette erreur était comprise entre $3 \cdot 10^{-3}$ et $4 \cdot 10^{-4}$.

Il est recommandé de laisser sécher le papier photographique librement, de faire commencer l'enregistrement de telle manière qu'un même trait se prolonge sur les deux bords droit et gauche de la feuille.

Les autres précautions sur l'emploi de la thermobalance et son installation sont décrites dans des notices éditées par la société constructrice.

La figure 4 présente l'aspect enregistré en chauffant de l'oxalate de calcium hydraté, précipité et lavé suivant les modes opératoires habituels de l'analyse.

De la température ordinaire jusqu'à 100°, nous avons le domaine du monohydrate $C_2O_4Ca \cdot H_2O$ suivant une branche très légèrement décroissante et dont la pente dépend de la teneur en eau «de mouillage» du précipité. Si l'on part d'un précipité que l'on a laissé se dessécher pendant plusieurs jours à l'air libre, la branche de courbe correspondante est

parfaitement horizontale. Il perd son eau de cristallisation entre 100 et 226°. Je ne suis donc pas d'avis de le sécher à 105° lorsqu'on veut faire son dosage microchimique car l'on s'expose à trouver des nombres trop faibles.

De 226 à 398°, nous observons un second palier parfaitement horizontal et correspondant à l'oxalate anhydre C_2O_4Ca. Brusquement, celui-ci perd de l'oxyde de carbone à 420°, conformément à l'équation bien connue

$$C_2O_4Ca = CO + CO_3Ca$$

qui se trouve vérifiée facilement sur le papier photographique avec la précision de $^1/_{1000}$.

De 420 à 660°, apparaît un troisième palier, rigoureusement parallèle au précédent et traduisant le domaine d'existence du carbonate de calcium. C'est avec ce palier que j'ai réalisé le premier dosage automatique dont de calcium s'amorce alors; elle est terminée dans les conditions de notre le principe est indiqué plus bas. La dissociation bien connue du carbonate mode de chauffage, c'est-à-dire, en creuset ouvert et avec libre évacuation du gaz carbonique, vers 840 .

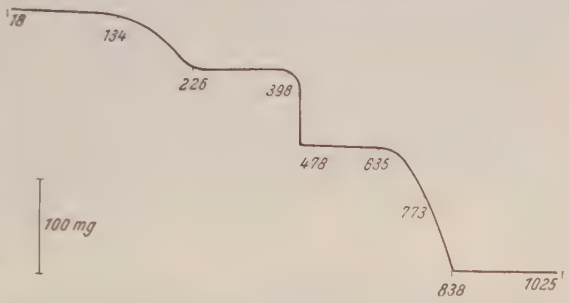


Fig. 4. Courbe de thermolyse de l'oxalate de calcium monohydraté (format original 24 × 30 cm.).

Enfin, à partir de 840 , commence le palier bien horizontal correspondant à la chaux vive. L'expérience a été arrêtée à la température de 1025 .

Si maintenant, on change le poids de la substance chauffée, on modifie de 1° à 2° (et ce n'est pas toujours vrai) les températures extrêmes des paliers. Les plus grandes différences apparaissent au départ de l'humidité qui ne se fait pas avec la même vitesse, et cela est évident, lorsque le corps est étalé sur une plaque ou s'il est chauffé dans un creuset profond.

La vitesse d'échauffement change aussi les températures extrêmes de quelques degrés. De plus, si l'on place le four en thermostat à quelques degrés au-dessous de la température commençante d'un palier, on pourra arriver à décrire celui-ci en maintenant le chauffage pendant assez longtemps.

Il s'en faut de beaucoup que les courbes enregistrées soient aussi compliquées et aussi intéressantes que celle de l'oxalate de calcium. Pour celles qui sont déjà parues à l'heure actuelle, consulter: *C. Duval* et *A. Morette*[5].

La combustion du papier-filtre.

La question s'est posée au début de ces recherches de savoir s'il fallait conserver l'emploi des papiers-filtres dits « sans cendres » pour effectuer les gravimétries et maintenir la technique fort longue de leur combustion. Il était intéressant aussi de savoir à quelle température un papier avait complètement achevé sa combustion dans les conditions usuelles de chauffage dans un creuset.

L'expérience devait, bien entendu, se faire avec la thermobalance. Elle a donné le même résultat avec des papiers de différente vitesse, c'est-à-dire, à grain plus ou moins serré, secs ou imbibés d'eau, garnis ou non de kaolin, substance ne devant pas changer de poids dans les température assignées. Chose remarquable, on enregistre la même courbe avec le coton hydrophile, avec le glucose et divers types d'amidons.

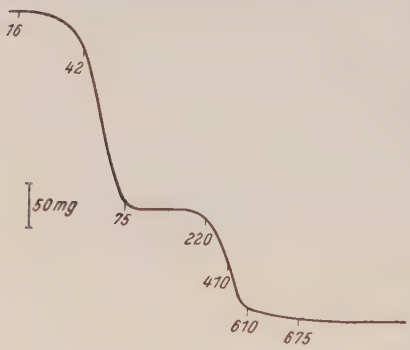


Fig. 5. La courbe de combustion du papier-filtre.

La figure 5 est relative à un filtre de 12 cm de diamètre, étiquette rouge, marque *Durieux*[6], imbibé d'eau. Celle-ci s'échappe jusqu'à 75°. Un palier sensiblement horizontal s'étendant jusqu'à 180°, traduit le poids du papier sec qui, à cette température, a légèrement jauni sur les bords. La décomposition s'amorce alors et se fait en deux temps. Si l'on donne au papier la formule simplifiée $C(H_2O)$, l'eau de constitution qui lui correspond, se dégage rapidement jusqu'à 410°. A cette température, le papier a conservé sa forme mais ne comporte plus guère que du carbone (amorphe par son spectre de Debye et Scherrer). De 410° à 675°, celui-ci brûle quantitativement, d'une manière rapide jusqu'à 610°, plus lentement ensuite. A 675°, le résidu est parfaitement blanc et pèse 0,3 mg.

Cet important résultat, si l'on met à part l'action réductrice du charbon et de l'oxyde de carbone sur certains précipités comme le sulfate de baryum, nous empêche radicalement d'effectuer les filtrations sur papier pour effectuer les dosages gravimétriques automatiques. Sa combustion complète est trop lente et se fait beaucoup trop haut pour pouvoir réaliser un dosage complet en moins d'une demi-heure.

J'ai alors songé à utiliser les creusets de *Gooch* à rondelle d'amiante qui sont très connus.

La singularité de l'amiante.

En essayant de chauffer sur creuset de *Gooch*, garni d'amiante, le précipité bien connu de phosphomolybdate d'ammonium, je me suis

aperçu que la courbe inscrite (Fig. 6) présentait toujours un fléchissement à 283°. Le même phosphomolybdate chauffé dans un creuset de porcelaine ou de platine, donnait un palier continuellement horizontal de 155 à 410°. L'anomalie ne pouvait donc provenir que de l'emploi de l'amiante. Or, que celle-ci soit sèche ou mouillée, neuve ou lavée avec de l'acide chlorhydrique ou usagée, elle présente une courbe de pyrolyse analogue à celle de la figure 7. Jusqu'à 60°, l'eau adsorbée disparaît; le poids reste ensuite rigoureusement constant jusqu'à 283°. Au delà, se manifeste une perte d'eau graduelle qui ne s'achève qu'à 879°. Voici, d'ailleurs, quelques nombres relevés sur l'enregistrement original qui traduisent cette évolution, dans le cas d'un poids initial de 170,18 mg d'amiante sèche:

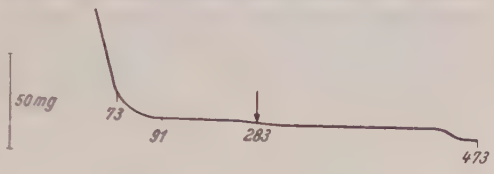


Fig. 6. L'anomalie de l'amiante.

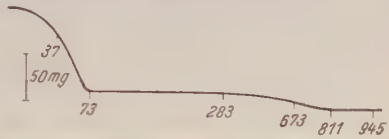


Fig. 7. Courbe de pyrolyse de l'amiante en fibre.

341	406	471	539	607	673	743	811	879°
1,50	1,95	2,00	2,60	3,20	4,25	7,50	13,95	15,50 mg.

Si l'on mouille cette amiante ainsi chauffée et si l'on confectionne avec elle un nouveau creuset de *Gooch*, elle fournit la même courbe de perte de poids. La cause est entendue; si l'on veut continuer à faire usage des creusets de *Gooch* munis d'amiante, il ne faudra pas dépasser la température de 283° au cours de leur emploi.

Essai d'autres supports.

Les creusets filtrants de silice ne changent pas de poids jusqu'à 1035°. Ceux de porcelaine (nous n'avons essayé que des creusets A 2 de la manufacture de Berlin) ne changent pas non plus de poids jusqu'à 1035°, mais, la première fois qu'on en chauffe un, il présente une augmentation régulière de poids depuis la température ordinaire jusqu'à cette dernière température; le gain de poids (oxygène) atteint 4 mg environ sur un creuset pesant 4 g. Je n'ai pas trouvé d'explication satisfaisante pour ce fait. Notons que tous les creusets neufs de porcelaine ordinaire ne le présentent pas. Ceux de platine ne changent pas de poids. Il faut noter toutefois que la mousse de platine (provenant par conséquent de la pyrolyse du platichlorure d'ammonium) conserve un poids bien constant de 407° à 538°; puis, le platine s'oxyde tout au moins superficiellement avec maximum de poids à 607° (*T. Duval* et *C. Duval*)[7]; après quoi,

l'oxyde se dissocie, et, à 811°, on retrouve exactement le poids initial de métal. Le gain de poids maximum peut atteindre 5 mg sur 123 mg (Fig. 8).

Si maintenant, on chauffe un creuset à pastille de verre fritté G 2, G 3 ou G 4, on constate qu'après le départ d'humidité, le poids reste constant jusqu'à 510—512°. A partir de cette température, on observe toujours un gain de poids et la pastille filtrante est mise hors d'usage.

Le creuset filtrant de verre peut donc servir pour les températures inférieures à 500°, mais il présente, en ce qui nous concerne, deux défauts graves: a) il est difficile à laver, surtout après la filtration de corps comme les complexes internes du cobalt, les ferrocyanures, etc.; le lavage prend

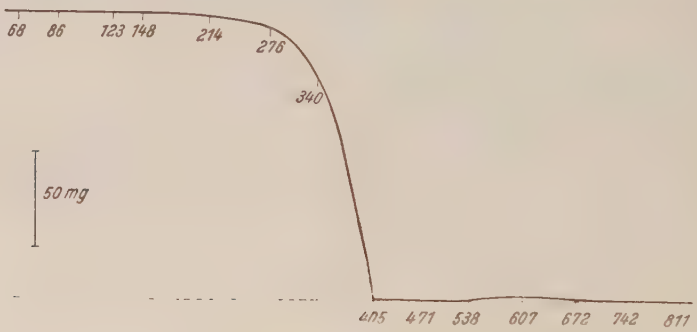


Fig. 8. Courbe de pyrolyse du platichlorure d'ammonium montrant l'oxydation du platine entre 538° et 811°.

souvent plus de temps et de peine que le dosage proprement dit; b) il est trop lourd pour l'anneau de la thermobalance si l'on envisage une contenance de 10 cm^3. En effet, son rebord inférieur ne sert que pour la fabrication; c'est un poids mort dans la suite. Pour les contenances qui nous intéressent il faut compter sur des poids allant de 8 à 12 g.

On pourrait ajouter que ces creusets filtrants sont coûteux; encore, actuellement, en France, ils sont difficiles à trouver et certains ne peuvent servir qu'une vingtaine de fois sans que leur porosité ne s'altère.

J'ai donc décidé de m'en passer et de revenir au creuset de *Gooch* garni de verre. En reprenant la question complètement, je me suis vite aperçu que le coton (ou laine de verre) du commerce ne peut pas permettre de filtrer un précipité à la trompe d'une façon sûre; le plus souvent, il se forme des rigoles, des cavités par lesquelles la filtration prend une allure accélérée. C'est pourquoi, la Société de St-Gobain a mis à ma disposition des échantillons variés de soie de verre cardée.

J'ai construit des creusets de verre mince Pyrex pesant trois grammes, s'adaptant sur l'anneau de la thermobalance, percés à la base, d'une vingtaine de trous avec la pointe de tungstène et présentant les cotes

suivantes, en millimètres: diamètre inférieur 20, diamètre supérieur 25, hauteur 30. Avec le perce-bouchon de 25 mm, on découpe des rondelles de soie de verre cardée, en épaisseur plus ou moins grande suivant la finesse du précipité; on dispose soigneusement ces rondelles au fond du creuset de verre, les humecte légèrement, essore à la trompe et sèche à température convenable.

En principe la «pastille de soie de verre» ne sert qu'une fois, en raison de son prix insignifiant, mais, j'ai constaté que l'on pouvait exécuter 5 ou 6 dosages de la même substance sur une même pastille.

Sont donc résolus les problèmes de la légèreté, du nettoyage (qui est radicalement supprimé), du prix d'achat et de la filtration d'un précipité de n'importe quelle finesse.

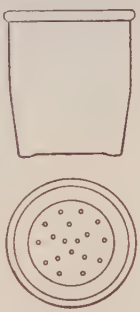


Fig. 9. Le creuset à soie de verre cardée.

A part l'acide fluorhydrique dont on devine l'action destructrice immédiate sur la soie de verre, nous faisons journellement des essais de variation de poids avec les différents liquides de lavage. Jusqu'ici, nous n'avons trouvé que la soude en solution normale comme réactif altérant. Lorsqu'on la passe un grand nombre de fois sur la pastille filtrante, celle-ci augmente de poids, mais, il s'agit là, il faut en convenir, d'un liquide de lavage tout à fait exceptionnel.

Vis à vis de la chaleur, on retrouve avec la soie de verre la même courbe de thermolyse que dans le cas du verre fritté, c'est-à-dire, un palier de poids constant jusqu'à 520°; après quoi, la pastille augmente de poids, sans doute, par fixation d'oxygène, se ratatine, se soude à elle-même, devient inutilisable.

J'ai réalisé commodément des baguettes filtrantes d'*Emich* avec la soie de verre cardée. J'en reparlerai dans une autre publication.

En résumé, pour effectuer les dosages automatiques, on prendra les creusets de verre précédents dans 95% des cas; ils seront, le plus souvent utilisés au-dessous de 200°. Plus rarement, on utilisera le creuset filtrant de porcelaine ou de silice, enfin, très rarement, le creuset de platine de *Gooch-Neubauer*.

Principe d'un dosage automatique.

Je vais encore raisonner avec le dosage du calcium précipité en oxalate (*C. Duval*)[8]. Sur la courbe de la figure 4 donnée plus haut, nous avons vu qu'entre 420 et 660° s'étend un palier horizontal qui est le domaine du carbonate de calcium. La pesée du calcium sous cette forme est rigoureuse quand la précipitation s'est faite en oxalate et non en carbonate: c'est ce palier que je vais utiliser.

Supposons donc un précipité d'oxalate bien déposé depuis quelques heures et correspondant au calcium que l'on veut doser. On prend un

creuset filtrant de porcelaine non taré mais calciné préalablement vers 700° et on le dispose sur l'anneau de la thermobalance.

a) On s'arrange pour que le spot décrive, le plus bas possible sur le papier photographique ou sur le papier quadrillé dans le cas de l'inscripteur à plume, un trait horizontal AB que l'on fera commencer, en réalité sur la partie droite du papier afin de bien définir l'axe des x.

b) Sur la plate-forme fixée à la tige de silice (lettre P sur la figure 3), on laisse pendant 5 autres minutes, le poids étalon de 50 mg; le spot décrit l'horizontale CD. En fait, cet étalonnage n'a pas besoin d'être refait pour chaque dosage. Nous avons observé que la distance entre AB et CD, soit 25,5 mm n'avait jamais changé au cours de trois années de fonctionnement de la thermobalance.

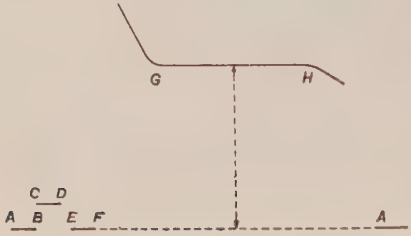


Fig. 10. Principe de la gravimétrie automatique (Cas du carbonate de calcium).

c) On enlève le poids étalon et enregistre encore la portion horizontale EF; cette opération de contrôle est purement facultative.

d) On éteint la lampe, ferme le chassis, bloque la balance, enlève le creuset, y filtre rapidement le précipité à la trompe, suivant la technique usuelle. Il faut remarquer que le poids de précipité ainsi ajouté doit être tel que le creuset ne soit pas surchargé, à la fin d'une quantité supérieure à 450—480 mg si l'on utilise, comme je l'ai dit plus haut du papier photographique de format 24 × 30 cm.

e) On déclenche le chauffage du four, règle l'aiguille du thermostat à 500°, point qui correspond à peu près au milieu du palier du carbonate de calcium; on rallume la lampe au moment opportun pour que le spot trace la portion GH (Fig. 10). Il suffit alors de mesurer la distance de l'horizontale AB—EF au palier du carbonate, à l'aide d'une échelle graduée sur verre en demi-millimètres, distance que l'on compare à celle de AB et de CD, représentant, rappelons-le, 50 mg.

Exemple de dosage: Calculé pour CaO: 176,34 mg; trouvé: 176,00 mg.

La gravimétrie automatique dans son cas le plus simple se ramène ainsi à la mesure de deux longueurs et les résultats sont enregistrés sur un document que l'on peut consulter à loisir et dont l'obtention est indépendante de l'habileté de l'opérateur.

Comme je l'ai dit plus haut, notre attention s'est portée surtout, depuis 3 ans sur la sélection, à partir des courbes de thermolyse, des parties rectilignes et horizontales pouvant convenir pour effectuer de tels dosages.

Cas d'un mélange binaire.

Tout en restant dans le même domaine, j'envisagerai encore un cas pratique, celui du dosage d'un mélange de calcium et de magnésium; cet exemple se présente s'il y a un grand excès de magnésium en présence; on sait que, bien souvent, le précipité d'oxalate de calcium est surchargé d'une quantité inconnue d'oxalate de magnésium.

Traçons l'une au-dessous de l'autre (Fig. 11), les courbes de pyrolyse des deux oxalates. La courbe (1) nous est déjà connue; c'est celle de la figure 4; l'autre est beaucoup plus simple car elle ne présente pas de palier relatif au carbonate de magnésium; autrement dit, lorsque l'oxalate anhydre qui est stable de 233 à 397° se décompose, il perd simultanément et d'une manière presque instantanée, l'oxyde de carbone et le gaz carbonique. La magnésie apparaît dès 480°. Il en résulte qu'à 500°, par exemple, nous avons un mélange $CO_3Ca + MgO$ tandis qu'à 900°, nous serons en présence du mélange $CaO + MgO$. Il est alors loisible d'enregistrer la courbe résultante des deux précédentes et notamment les paliers passant à 500° et à 900° et de comparer leur hauteur au-dessus de la droite d'étalonnage.

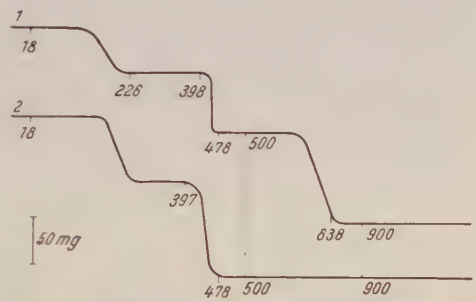


Fig. 11. Comparaison des courbes de thermolyse de l'oxalate de calcium (1) et de l'oxalate de magnésium (2).

On peut former deux équations de premier degré dont les inconnues x et y représentent les poids respectifs de calcium et de magnésium et les connues les poids m et n des mélanges formés respectivement à 500 et à 900°:

$$\frac{100\,x}{40} + \frac{40{,}32\,y}{24{,}32} = m; \qquad \frac{56\,x}{40} + \frac{40{,}32\,y}{24{,}32} = n;$$

$$\text{D'où:} \quad x = \frac{m-n}{1{,}1}.$$

A titre d'exemple, un mélange synthétique formé de 0,1541 g. d'oxalate de calcium monohydraté et de 0,0453 g. d'oxalate de magnésium bihydraté a fourni $x = 0{,}0427$ g. au lieu de 0,0422 g. calculé (*S. Peltier* et *C. Duval*)[9].

Cas d'un dosage entièrement automatique.

On sait que l'azotate d'argent est le plus stable des azotates et qu'il peut fondre sans se décomposer; il y a là un moyen connu pour séparer

l'argent des autres métaux; je vais donc envisager le cas d'un dosage mixte dans lequel il n'y a aucune séparation ni aucune pesée à faire, même au départ; il suffit de choisir le cas simple d'un alliage d'argent et de cuivre.

Les expériences ont porté sur 4 alliages ne contenant spectrographiquement que de l'argent et du cuivre aux titres respectifs 996,5, 890,5, 839,2 et 796,5 ± 0,1. Ces titres ont été établis par la méthode volumétrique de *Gay-Lussac*.

Si l'on inscrit en (1) sur la figure 12, la courbe de perte de poids du nitrate d'argent sec et cristallisé, on observe un palier horizontal jusqu'à 342°, une légère perte de poids jusqu'à 473°, une brusque décomposition avec départ de vapeurs nitreuses jusqu'à 608°, une descente beaucoup plus lente de 608° à 811° (destruction de nitrite d'argent; cette descente n'existe plus en présence d'oxyde de cuivre qui en catalyse sans doute la destruction). A partir de cette température, le poids est de nouveau constant; il s'agit de l'argent pur.

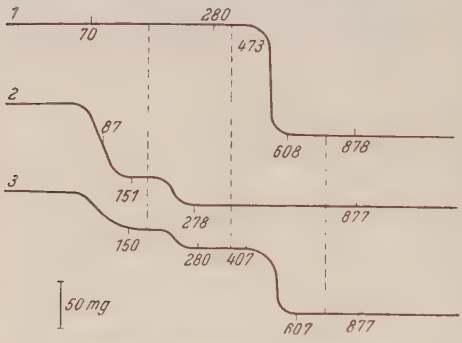


Fig. 12. Courbes de thermolyse de l'azotate d'argent (1), de l'azotate de cuivre hexahydraté (2) et du mélange de ces deux azotates (3).

En répétant la même opération avec le nitrate de cuivre hexahydraté, l'aspect de la courbe en (2) sur la figure 12 est tout différent; il se dégage de l'eau et des oxydes de l'azote dès 58°. De 148° à 200°, s'observe un palier horizontal, zone d'existence d'un corps nouveau qui a été analysé et qui correspond à un nitrate basique $(NO_3)_2Cu \cdot 2\,(HO)_2Cu$. Puis, de 200 à 607°, celui-ci se décompose à son tour, brusquement jusqu'à 252°, plus lentement ensuite; le résidu est l'oxyde cuivrique CuO, chauffé à poids constant jusqu'à 944° seulement (des expériences ultérieures ont montré qu'il ne se dissociait pas avant 1024°).

Si maintenant, on place dans un creuset des mélanges intimes de nitrates de cuivre et d'argent, la courbe inscrite en (3) sur la figure 12 est une résultante des deux précédentes. Le palier relatif au nitrate basique de cuivre est, toutefois, moins bien marqué. De 280° à 400°, s'observe un dépôt à poids constant (NO_3Ag + CuO) tandis qu'à partir de 529°, nous avons affaire au mélange Ag + CuO.

Ces résultats nous ont suggéré le mode opératoire suivant (*S. Peltier* et *C. Duval*)[10]:

a) Sur l'anneau de la thermobalance, on dispose un creuset de porcelaine vide, *à fond plein*, calciné préalablement à 800° et non pesé.

b) On étalonne la feuille de papier à l'aide des trois droites parallèles *AB*, *CD*, *EF*, comme plus haut (Fig. 10), puis, on dispose dans le creuset, le fragment d'alliage non pesé. Une nouvelle parallèle à *AB* donne immédiatement le poids de l'alliage, c'est-à-dire, la somme Ag + Cu.

c) On bloque la balance: le creuset et l'alliage sont portés avec quelques gouttes d'acide nitrique sur le bain de sable maintenu à 80°. L'attaque, la reprise par l'eau, l'évaporation à sec peuvent se faire en moins d'un quart d'heure.

d) Le creuset étant remis sur son anneau, on fait tracer au spot, une courbe analogue à celle de (3) sur la figure 12. La différence entre les hauteurs des deux derniers paliers donne immédiatement la quantité NO_3 combinée à l'argent, d'où l'on tire le poids de cet argent, et, par suite, celui du cuivre, par différence. On peut aussi former, comme ci-dessus, deux équations de premier degré à deux inconnues.

L'opération totale (qui est particulièrement longue puisqu'il faut chauffer assez haut) dure de 85 à 90 minutes. L'erreur relative sur les poids d'argent et de cuivre est assez constante et vaut $^1/_{300}$ par défaut. Le calcul d'erreur montre qu'il est difficile d'obtenir mieux avec la thermobalance de *Chevenard* sous sa forme actuelle. Voici quelques résultats d'analyse, comparés, sur les mêmes échantillons, à ceux que donne la méthode de *Gay-Lussac*:

Poids analysé	Thermobalance	Méthode de *Gay-Lussac*
140,50 mg.	124,55 mg.	125,11 mg.
182,30 „	144,88 „	145,20 „
214,10 „	170,03 „	170,53 „
133,33 „	111,40 „	111,89 „

Au cours de ce dosage (qui laisse un document consultable plusieurs années après), j'ai supprimé les opérations suivantes: a) pesée de l'échantillon sur une balance ordinaire, b) reprise par l'eau après destruction du nitrate de cuivre, c) filtration de l'oxyde de cuivre, d) dosage gravimétrique de l'argent en chlorure, ce qui exige 2 pesées, parfois 3, e) reprise de l'oxyde de cuivre par l'acide sulfurique, f) électrolyse, 2 pesées.

Résumé.

L'auteur dresse une vue d'ensemble des résultats acquis depuis 3 années pour mettre au point une méthode de dosage automatique en chimie minerale, sans avoir besoin de séparer les corps, pour effectuer leur gravimétrie.

Il rappelle la description et le fonctionnement de la thermobalance de *Chevenard* et donne un certain nombre de précisions sur son emploi.

Il entre alors dans le détail d'essais fastidieux faits en vue de savoir à quelle substance il fallait s'adresser pour réaliser commodément des

creusets filtrants. L'auteur préconise alors des creusets de *Gooch* en verre dont le fond est garni d'une pastille mobile de soie de verre cardée. Incidemment, il a étudié le comportement d'un papier-filtre et d'une pastille d'amiante lorsqu'il sont chauffés.

Il expose alors le principe du dosage gravimétrique en se servant de la courbe de thermolyse du carbonate de calcium qui a été commentée en détail.

Après quoi, il indique comment on peut doser le calcium à côté du magnésium, sans les séparer.

Enfin, il donne un exemple de dosage entièrement automatique portant sur quatre alliages d'argent et de cuivre, mettant en jeu la robustesse relative de l'azotate d'argent comparée à celle de l'azotate de cuivre.

Zusammenfassung.

Es wird eine Übersicht über die in drei Jahren erzielten Resultate bei der Ausarbeitung eines automatischen anorganischen Verfahrens gegeben, um die gravimetrische Bestimmung von Substanzen auszuführen, ohne sie vorher zu trennen.

Es wird weiterhin eine Beschreibung der Thermowaage von *Chevenard* und ihrer Funktionen gegeben und einige genaue Angaben über ihre Verwendung gemacht.

Die langwierigen Versuche, die zur Auffindung eines geeigneten Materials für die Herstellung von Filtertiegeln unternommen wurden, werden eingehend beschrieben. Der Verfasser gibt Goochtiegeln aus Glas den Vorzug, deren Boden mit einer Pastille aus gepreßter Glaswolle versehen wird. Außerdem wurde das Verhalten von Filtrierpapier sowie das Verhalten von Asbestpastillen beim Erhitzen untersucht.

Es wird das Prinzip der gravimetrischen Bestimmung mit Hilfe der Thermolysekurve von Calziumkarbonat, die eingehend besprochen wird, dargelegt.

Hierauf wird die Bestimmung von Calzium neben Magnesium ohne vorherige Trennung angegeben.

Schließlich wird an Hand eines Beispiels die völlig automatische Analyse von vier Silber-Kupfer-Legierungen wiedergegeben, wobei von der relativen Beständigkeit des Silbernitrats im Vergleich zu Kupfernitrat Gebrauch gemacht wird.

Summary.

The author presents an over-all picture of the results obtained during three years to bring to a head an automatic method of determination in mineral chemistry with no need of separating the materials to accomplish their gravimetric determination. He reviews the description and the functioning of the *Chevenard* thermobalance and gives a number of details regarding its use. He then enters into the details of fastidious trials carried out to learn what material should be looked into in order to prepare filtering crucibles conveniently. He then recommends glass Gooch crucibles with a removable filtering bed made of carded glass wool. Incidentally he studied the behavior on heating of a paper filter and one prepared from asbestos. He then explains

the principle of gravimetric determination using the curve of the thermolysis of calcium carbonate which has been discussed in detail. He then indicates how calcium may be determined in the presence of magnesium without separating them. Finally, he gives an example of a fully automatic determination dealing with four silver-copper alloys, making use of the relative strength of silver nitrate as compared with that of copper nitrate.

Bibliographie.

[1] *W. Zimmermann*, Mikrochem. **31**, 42 (1943).
[2] *T. Dupuis*, C. r. acad. sci., Paris **228**, 841 (1949).
[3] *F. Pavelka, A. Zucchelli*, Mikrochem. **31**, 69 (1943).
[4] *P. Chevenard, X. Waché, R. de la Tullaye*, Bull. soc. chim. France **10**, 41 (1944).
[5] *C. Duval, A. Morette*, C. r. acad. sci., Paris **230**, 545 (1950).
[6] *C. Duval*, Analyt. Chim. Acta **2**, 92 (1948).
[7] *T. Duval, C. Duval*, Analyt. Chim. Acta **2**, 103 (1948).
[8] *C. Duval*, C. r. acad. sci., Paris **224**, 1824 (1947).
[9] *S. Peltier, C. Duval*, Analyt. Chim. Acta **1**, 408 (1947).
[10] *S. Peltier, C. Duval*, C. r. acad. sci., Paris **226**, 1727 (1948).

Centre de Microchimie de l'Université de Bruxelles.

Séparation chromatographique sur Papier et Dosage absorptiométrique du Nickel et du Cobalt à l'Échelle du Gamma*.

Par

A. Lacourt, J. Gillard et **M. van der Walle.**

(Reçu le 13 avril 1950.)

La chromatographie sur papier en usage ici, utilise des bandelettes de 25 cm de long sur 1 cm de large, en papier *Whatmann* n° I. La gouttelette de solution à analyser est déposée à 3,5 cm du bord supérieur de cette bandelette. Cette solution est prélevée à l'aide d'une microburette automatique horizontale: 0,01 ml à $\pm$ 0,02 λ[1]. Il a été démontré dans les essais d'orientation que la grandeur des taches de cation est plus petite lorsque cette prise est séchée pendant un quart d'heure à 35°—40°. Les bandelettes portant la prise séchées et d'autres portant 0,01 ml de HCL (50% en vol.) et constituant les blancs sont placées à développer dans une cuve, présaturée pendant une nuit avec le développant. La *présaturation* avec le solvant choisi se fait en déposant dans le fond de la cuve, dans chacun des coins un cristallisoire renfermant un tampon d'ouate imbibée de solvant et trempant dans un excès. Le *développement* est descendant et sur la plate-forme servant de support aux godets contenant le développant, est déposé un autre cristallisoire garni comme les autres quatre du fond. La présaturation se fait dans un local thermostatisé à 20°, sur tables de bois, à l'abri de toute perturbation thermique.

Les recherches antérieures ont montré qu'un solvant à base d'acétone convient pour séparer les deux cations. La grandeur et la netteté des taches est fortement influencée par la présence d'eau dans le développant, c'est pourquoi on le prépare à partir de réactifs aussi secs que possible. Ce développant ne doit pas contenir plus de 1,4 g°$_0$ d'alcool éthylique et 1% d'acide chlorhydrique *sec*.[2] Des développants contenant moins d'acide

* Ce travail a été subsidié par l'*Institut pour l'encouragement de la Recherche Scientifique à l'Industrie et à l'Agriculture Belgique* (I. R. S. I. A.) et par le *Fond National de Recherches Scientifiques* (F. N. R. S.). Nous saisissons l'occasion pour remercier ces organismes.

chlorhydrique gazeux sec (0,6 g%) opèrent aussi bien la séparation des deux cations. L'alcool est saturé d'abord d'acide chlorhydrique sec et cette solution est conservée, en vase bouché hermétiquement, dans la glace.

La quantité de ce solvant binaire nécessaire à la préparation du développant frais est prélevée aussi exactement que possible, après que sa teneur en HCl ait été déterminée par titrage. C'est le 1,4 g% d'alcool qui sert de base au prélèvement et la composition ultérieure du solvant s'établit en tenant compte du résultat du titrage de HCl. Ce solvant ne se conserve pas même à basse température. Il faut dès lors refaire un mélange ternaire chaque fois qu'une nouvelle saturation est faite — soit tous les 2 ou 3 jours. Le mélange alcool HCl sec est préparé frais une fois par semaine. Les expériences qui vont être décrites ici ont été réalisées avec ce développant, mais nous avons des indications qualitatives, tout au moins, selon lesquelles le remplacement de l'alcool éthylique par l'alcool amylique et l'incorporation de benzène permettrait d'utiliser l'acide chlorhydrique concentré au lieu de l'acide gazeux. Si la préparation de ce développant offre certains avantages, il présente l'inconvénient d'un développement beaucoup plus lent (4 à 5 heures).

Le déplacement du front liquide se suit très bien avec ce solvant au cours du développement. On l'arrête lorsque le F. L. est arrivé à environ 20 cm de l'endroit du dépôt, ce qui prend de 60 à 90 minutes. Le développant à base d'acétone, contenant 1,4% d'alcool éthylique et moins de 1% de HCl sec ne déplace pas le Nickel, tandis qu'il entraine le Cobalt au F. L.

Les bandelettes sur lesquelles le développement et la séparation ont eu lieu, sont séchées à 35°—40°, puis découpées en vue de l'élution et du dosage. Le découpage des bandelettes se fait entre les deux taches de cation, en portions de 10,2 cm. Celle portant le Nickel est mesurée à partir du haut de la bandelette. La portion de papier portant le Cobalt est ramené à 10,2 cm en la coupant à 1 cm en dessous du F. L. et mesurant 10,2 cm à partir de ce repère. Chacune de ces bandelettes est taillée en pointe de flèche vers le bas et mise à *éluer* dans l'acide chlorhydrique à 50%.

Pour le Nickel c'est la partie supérieure initiale qui trempe dans l'acide et pour le Cobalt, c'est le haut de la portion intermédiaire. La tache de Cobalt se trouve dès lors assez près du bas de la bandelette.

L'*élution* a lieu dans des cuves ou des cloches présaturées à l'acide chlorhydriques à 50% dans un local thermostatisé à 20 .

Pour le Nickel l'éluat chlorhydrique est reçu directement dans un matras jaugé de 10 ml taré auparavant.

Pour le Cobalt l'éluat est reçu dans une petite fiole cônique pesée aussi au préalable. L'élution dure 2 heures pour chacun des éléments.

Ces pesées sont rendues nécessaires pour connaître la quantité d'acide chlorhydrique ayant servi à l'élution et permettre d'y ajouter l'ammoniaque nécessaire à la neutralisation ultérieure du milieu.

Les solutions à doser sont ensuite préparées en même temps qu'une référence, (10 gammas), un blanc (mélange des réactifs seulement) et un blanc élué (10,2 cm de papier portant 0,01 ml de HCl 50% 1 : 1 et élué).

Avant de retirer les bandelettes de l'élution, il convient de les arroser sur les deux faces à la pipette avec aussi peu d'HCl 50% que possible (tout acide doit être neutralisé par la suite).

Le Nickel nécessite les réactifs suivants[3]: ajoutés aux 3 ml de HCl 1 : 1 neutralisés

acide Spekker	0,1 ml	
citrate ammonique	1,00 ml	
solution d'iode 0,1 *n*	0,25 ml	
Diméthylglyoxine 0,001	2,00 ml	remplacé dans le blanc par
	2,00 ml	de NH_4OH 1 : 1

Le pH de ces solutions (amenées à 10 ml) est de 8,8 à 9,0.

Le Cobalt nécessite les réactifs suivants[3]: ajoutés aux 3 ml de HCl 1 : 1 neutralisés.

acide Spekker	0,20 ml	
acétate de soude à 50 g%	1,00 ml	
Nitroso-R-Salt	0,50 ml	(absent dans le blanc)
NO_3H ($d = 1{,}42$)	0,50 ml	

Les solutions à doser sont portées à 10 ml.

Determination des deux éléments après séparation chromatographique développement et élution à partir de mélanges contenant dans 0,01 ml.:

Dans les Mélanges		Retrouvés		Moyennes	
Cobalt (gammas)	Nickel (gammas)	Cobalt (gammas)	Nickel (gammas)	Cobalt* (gammas)	Nickel* (gammas)
10	10	10,08/10,24	10,37/10,25		
		10,16/10,00	10,25/10,25		
		10,18/10,10	10,06/10,50		
		10,08/10,24	9,75/9,50		
		10,08/10,40	10,47/10,46		
		10,37/10,16	10,06/10,00		
		10,32/10,16	10,06/10,25	10,17	10,14
		10,16/10,02	10,75/9,37		
		9,96/		(+ 0,23—0,21)	(+ 0,36—0,77)
2	10	1,80/1,90	9,99/9,75		
		2,05	9,87	1,91	9,87
5	10	4,60/4,80	9,87/9,63	4,85	9,75
		5,15			
20	5	19,60/18,80	6,00/5,18	19,70	5,45
		20,00	5,18		

* Les unités du tambour (Spekker) pour 10 γ sont 320 pour le Cobalt et 140 pour le Nickel, il en résulte moins de précision dans la détermination de ce dernier élément.

Les deux éléments sont dosés par absorptiométrie au Spekker, en utilisant un water Setting de I, des cuvettes de 1 cm, le Filtre n° 602, et de courbes des référence: pour le Nickel de 0 à 25 γ, pour le Cobalt de 0 à 20 γ.

Conclusions.

Ce procédé peut être considéré comme quantitatif sur les mélanges synthétiques étudiés. Il conviendrait de l'appliquer à l'analyse d'alliages et de voir dans quelles mesures et limites il est applicable à des proportions variables des deux cations. Nous nous proposons de poursuivre également cette étude à plus grande échelle, sur colonnes de pulpe de papier.

Résumé.

Une nouvelle méthode quantitative de séparation chromatographique du Nickel et du Cobalt est mise au point à l'échelle du gamma. Le développant déterminant la séparation, est à base d'acétone. Le microdosage absorptiométrique des *taches salines* éluées donne des résultats très précis et très reproductibles.

Zusammenfassung.

Es wird eine neue Methode der quantitativen chromatographischen Trennung von Nickel und Cobalt im Gamma-Maßstab beschrieben. Die Trennung wird mit Hilfe eines Lösungsmittels auf Acetonbasis durchgeführt. Die Mikrobestimmung durch Absorptionsmessung der eluierten Salze aus dem Verteilungschromatogramm gibt sehr genaue und gut reproduzierbare Resultate.

Summary.

A new quantitative method of chromatographically separating nickel and cobalt is brought to the point of the gamma scale. The development determining the separation is based on acetone. The absorptionmetric microdetermination of eluted saline spots gives very accurate results which are excellently reproducible.

Bibliographie.

[1] *A. Lacourt, P. Stoffyn* et *A. M. Timmermans*, Mikrochem. **33**, 217 (1947).

[2] *A. Lacourt, G. Sommereyns, E. De Geynst, J. Baruh* et *J. Gillard*, Mikrochem. **34**, 215 (1949).

[3] *F. W. Haywood*, Metallurgical Analysis, London, Adam Hilger, 1944, p. 62 et p. 47.

Aus dem Institut für Mikrochemie und Geochemie der Technischen Hochschule Graz.

Über die Empfindlichkeit mikroanalytischer Reaktionen.

Von

H. Malissa.

(Eingelangt am 19. April 1950.)

Wenn man mit Hilfe einer Reaktion oder Methode in der Lage ist, 0,1 γ einer Substanz in 10 ml Begleit- bzw. Lösungsmittelvolumen nachzuweisen, so kann man mit großer Berechtigung von einem „sehr empfindlichen" Nachweis sprechen, man kann es aber mit weit weniger Recht bzw. überhaupt nicht, wenn man die oben angeführte Menge nur in 0,001 ml nachzuweisen in der Lage ist. Im ersten Falle hätten wir eine tatsächliche Konzentration von 0,01 γ ml, im letzteren dagegen 100 γ ml.

Um nun die einzelnen mikrochemischen Nachweisreaktionen- bzw. -methoden einigermaßen charakterisieren zu können, wurden im Laufe der Zeit verschiedene Begriffe vorgeschlagen, wovon die „Erfassungsgrenze"[1] und die „Grenzkonzentration"[2] heute wohl zu den weitestverbreiteten gehören. Im allgemeinen bedient man sich zur Kennzeichnung einzelner Reaktionen oder Methoden folgender Möglichkeiten:

1. Erfassungsgrenze[1];
2. Grenzkonzentration[2] bzw. Verdünnungsgrenze[3];
3. Grenzverhältnis[4];
4. Empfindlichkeit[5,6].

Nach *F. Feigl*[7] ist die „Empfindlichkeit" (sensitivity) eines Nachweises durch seine „Erfassungsgrenze" *und* durch seine „Grenzkonzentration" gegeben. In Weiterführung des *Feigl*schen Gedankens charakterisieren *P. E. Wenger* und *R. Duckert*[5] eine mikrochemische Reaktion durch den Wert *D* (= sensibilité, limite de dilution), d. i. die Grenzkonzentration ausgedrückt als Potenz von 10, während *A. Schleicher*[6] hierzu den Wert *E*, welcher den Quotienten von Flüssigkeitsvolumen und Erfassungsgrenze, also $\frac{v}{\gamma}$, darstellt, heranzieht. *J. Gillis*[8] hat in

einer interessanten Arbeit auf die Möglichkeit der Heranziehung exponentieller Schreibweisen und der graphischen Darstellung der Empfindlichkeiten einzelner Reaktionen, bzw. ihre Beeinflußbarkeit durch Fremdionen hingewiesen.

Unabhängig voneinander haben nun *H. Flaschka*[9] und der Verfasser[10] auf die Verschiedenheit der Schreibweisen, auf die in der Bedeutung aber fast identischen Begriffe und die dadurch möglichen Irrtümer hingewiesen. Zu all dem kommt noch, daß verschiedene Autoren ihren Ergebnissen bei der gleichen Durchführungsart der Reaktionen (z. B. der Tüpfelreaktionen) ganz verschiedene Volumina zugrunde legen. Daher schlägt der Verfasser vor, in Erweiterung der Angaben von *F. Feigl*[1] bezüglich der Abkürzungen für die Durchführungsarten und der Standardvolumina sich auf die in Tabelle 1 gemachten Angaben festzulegen.

Tabelle 1.

Reaktionsart	Abkürzung	Standardvolumen
Kristallfällung	[K]	0,01 ml
Fadenreaktion	[Fd]	0,001 „ *
Flammenreaktion	[Fl]	0,001 „ *
Reaktion auf der Tüpfelplatte	[Tpl]	0,03 „
Reaktion auf Tupfelpapier	[Tpp]	0,03 „
Reaktion in der Mikroeprouvette	[M]	1,00 „
Reaktion in der Makroeprouvette	[E]	5,00 „
Reaktion im Spitzröhrchen	[Sp]	0,10 „

* Diese geringen Volumina können mit größter Genauigkeit der Mikrobürette nach *G. Gorbach*[11] entnommen werden.

Die Tabelle 2 bringt eine Zusammenstellung einiger Empfindlichkeitsangaben, wie sie zum Teil schon *Feigl* in seinem Buch „Chemistry of Specific, Selective and Sensitive Reactions" aufgezeigt hat.

Tabelle 2.

0,1 γ in	Grenzkonzentration		Verd. Gr.	Empfindlichkeit				
	entweder	oder		D	log a/b	log b/a	E	D_a
10 ml	0,01 γ/ml	1 : 10^8	10^8	10^{-8}	—2	2	100	8,00
1 ml	0,1 γ/ml	1 : 10^7	10^7	10^{-7}	—1	1	10	7,00
0,05 ml	2 γ/ml	1 : 5×10^5	5×10^5	$10^{-5,7}$	0,3	—0,3	0,5	5,70
0,001 ml	100 γ/ml	1 : 10^4	10^4	10^{-4}	2	—2	0,001	4,00
Autor	1)		2)	3)	4)		5)	6)

1) *F. Feigl*[12], 2) *K. Heller*[3], 3) *P. E. Wenger* und *R. Duckert*[5], 4) *J. Gillis*[8], 5) *A. Schleicher*[6], 6) *H. Malissa*[10].

Nach den Angaben von *P. E. Wenger* und *R. Duckert*[5] wird eine Nachweisreaktion um so besser, je größer der Zahlenwert des negativen Exponenten ist. Wie der Verfasser bereits ausgeführt hat[10], kann man durch einfache mathematische Umformung oder auf Grund einer Konvention (ähnlich der p_H-Wertangabe nach *Sörensen*) leicht zu einfachen *positiven* Zahlen kommen und könnte sich aus dem Ansteigen solcher Zahlen über den Wert einzelner Nachweisreaktionen ein viel einprägsameres Bild machen, als dies bisher möglich ist. Eine Umkehrung des Vorzeichens würde erst dann eintreten, wenn z. B. 0,1 γ in weniger als 0,000001 ml nachzuweisen wäre, d. h. bei einer tatsächlichen Konzentration von 100000 γ pro Milliliter, während nach *J. Gillis*[8] die Vorzeicheninversion bereits bei dem praktisch durchaus möglichen Fall, 2 γ/ml, eintritt.

In Tabelle 3 sind die von der *Union Internationale de Chimie*[5] zum Nachweis der Kationen und in Tabelle 4 die zum Nachweis der Anionen empfohlenen Reaktionen zusammengefaßt. Da man aber in der Praxis fast immer gleichzeitig anwesende Lösungsgenossen zu berücksichtigen haben wird, wurde die Empfindlichkeit in eine *absolute* $= D_a$ (d. h. die Substanz befindet sich allein im Lösungsmittel) und in eine *praktische* $= D_p$ (wenn dies nicht der Fall ist) unterteilt. Weiters geben die D_p-Werte gleichzeitig Aufschluß über die „Spezifität" einer Nachweisreaktion, wobei sich z. B. eine vollständige Störung durch die Zahl Null zu erkennen gibt. Ganz allgemein kann noch gesagt werden: Sinken die D-Werte unter 3,00, so ist die Reaktion „wenig empfindlich", zwischen 3,00 und 5,00 liegen die „empfindlichen" Reaktionen und über 5,00 die „sehr empfindlichen". Die in den Tabellen unterhalb des Reagens stehenden Buchstaben in einer eckigen Klammer stellen die jeweilige Arbeitstechnik, wie in Tabelle 1 angeführt, dar. Die genaue Durchführungsart der einzelnen Reaktionen kann aus der unter „Anmerkung" angegebenen Zahl, die sich auf die Seitenzahl des Buches „Réactifs pour l'Analyse Qualitative Minérale", Deuxième Rapport[5], bezieht, entnommen werden.

Beispiel: Um Silber nachzuweisen, kann man aus einer Anzahl von Reaktionen, die in Tabelle 3 angeführt sind, gleich die als erste angeführte Reaktion mit „Metol" heranziehen und sieht folgendes: Diese Reaktion wird auf Tüpfelpapier - [Tpp] durchgeführt und weist eine absolute Empfindlichkeit D_a von 6,0 auf. Befinden sich in der Lösung gleichzeitig Hg^{+1}, Sn, Au, Pd, Se oder Te, so ist diese Reaktion nicht durchführbar. Praktische Empfindlichkeit = 0,0. Hg^{+2}, Bi, V, Ce, Mo und W im Verhältnis 1 : 300 drücken die Empfindlichkeit auf 5,0, während Cu, Pb, Cd, As, Sb, Pt, Al, Fe, Cr, U, Zn, Mn, Co, Ni, Erdalkalien, Mg und Alkalien auch im Verhältnis 1 : 3000 die Reaktion nicht störend beeinflussen, was aus dem Zahlenwert 6,0 klar ersichtlich ist.

Tabelle 3.

Ion	Nr.	Reagens bzw. Reaktionsform	D_a	Störungen	D_p	Anm.
Ag^{+1}	1	Metol, Pictol, Photol, p-Methylaminophenolsulfat [Tpp]	6,00	Hg^{+1}, Sn^{+2}, Au^{+3}, Pd^{+2}, Se, Te	0,00	
				1:300 Hg^{+2}, Bi^{+3}, V^{+3}, Ce^{+3}, Mo^{+6}, W^{+6}	5,00	3
				1:3000 Cu, Pb, Cd, As, Sb, Pt, Al, Fe, Cr, U, Zn, Mn, Co, Ni, Erdalkalien, Mg, Alkalien	6,00	
	2	Katalytische Reduktion von Ce (4) [Tpl]	6,00	Mn, Fe^{+2}, Sn^{+2}, alle reduzierenden Substanzen	0,00	
				1:100 Se	4,48	
				1:300 Hg, Au, Pt, Mo, W, Al, Fe^{+3}, Cr, Ce	5,00	4
				1:3000 Cu, Pb, Bi, Cd, Th, As, Sb, Sn, Te, U, Tl, Zn, Co, Ni, Ca, Sr, Ba	6,00	
	3	Kat. Reduktion von Mn(4) zu Mn(2) [Tpl]	4,70	Hg^{+1}, Cu^{+1}, As^{+3}, Sb^{+3}, Sn^{+2}, V^{+3}, Fe^{+2}, TeO_3^{-2}, Rh, Pd, Ir	0,00	
				1:100 Bi, Cd, Sn, Au, Pt, Se, Mo, W, Fe, Al, U, Th	4,00	4
				1:100 Hg, Cu, Pb, As, Sb, Ce^{+3}	4,70	
	4	Rubidiumchlorid [K]	5,00	Pb, Sb, Sn, Rh, Pd, Te, Be	0,00	
				1:100 V^{+3}, Ce^{+4}, MoO_4^{-2}	3,52	
				1:100 Hg, Cu, Cd, Os, Ir, Al, Fe, Cr, Ce^{+3}, Zr, Th, Zn, Mn, Ni, Ca, Sr, Ba	4,00	5
				1:1000 As, Au, Se, Co	5,00	
	5	p-Dimethylaminobenzylidenrhodanin [Tpp]	5,70	Hg, Cu, Pb, Au, Rh, Pd, Os, Pt, Bi	0,00	
				1:1000 V, TeO_3^{-2}, As	4,70	
				1:1000 Cd, Sb, Sn, Mo, W, Fe, Cr, U, Ce, Zr, Th, Tl, Zn, Mn, Co, Ni, Erdalkalien, Alkalien	5,70	6
Hg^{+1} Hg^{+2}	1	Diphenylcarbazid [Tpl]	5,00	SO_4^{-2}, CrO_4^{-2}, MoO_4^{-2}, Au, V	0,00	
				1:100 Ag, Cu, Pb, Bi, Cd, As, Sb, Sn, Pt, Se, Te, W, Tl	5,00	7

Fortsetzung der Tabelle 3.

Ion	Nr.	Reagens bzw. Reaktionsform	D_a	Störungen	D_p	Anm.
Hg^{+1} Hg^{+2}	2	Anilin + Zinn-2-chlorid [Tpp]	3,30	Au, Mo	0,00	
				1:10 Fe, Pt, Pd	3,30	8
				1:100 Ag, Cu, Pb, Bi, Cd, As, Sb, Sn, Se, Te, W, V	3,30	
Hg^{+1}	3	Natriumnitrit + Silbernitrat 8 [Tpp]	4,00	1:100 Au	0,00	
				1:10 Au	3,00	
				1:100 Pb, As	3,40	9
				1:100 Cu, Bi, Cd, Sb, Sn, Pt, Se, Te, W, V, Mo	4,00	
	4	Jodderivat des Methylenblaus [Tpp]	4,00	Alle reduzierenden Substanzen (Reagens nicht länger haltbar als 15 Minuten) Au, As, Fe, Pd, Ag	0,00	10
				1:100 Cu	3,00	
				1:100 Pb, Bi, Cd, Sb, Sn, Pt, Se, Te, Mo, W, V	4,00	
Cu^{+2}	1	Zinksulfat + Quecksilber-ammonrhodanid [Tpl]	5,00	Co, Fe^{+3}, Ni	0,00	
				1:100 Ag, Pb, Bi, Cd, As, Sb, Au, Pt, Se, Te, Mo, W, V, Tl	5,00	11
	2	Eisenrhodanid + Natriumthiosulfat [Tpl]	7,00	W, Se	0,00	
				1:100 Zn, Ag, Hg, Pb, Bi, Cd, As, Sn, Au, Pt, Te, Mo, V, Tl, Sb	6,00	12
	3	Rubeanwasserstoffsäure [Tpp]	6,00	Hg, Ag, (Ni, Co)	0,00	
				1:100 Pb, Bi, Cd, As, Sb, Sn, Au, Pt, Se, Te, Mo, W, V, Tl	6,00	13
	4	Na-Salicylat + Ammoniak + Benzidinacetat + Kaliumcyanid [M]	5,00	Hg^{+1}, UO_2, Fe^{+3}, Mn, Co, Ce	0,00	
				1:100 Ag^{+1}, Hg^{+2}, Pb, Bi, Cd, As, Sb, Sn, Au, Pt, Se, Te, Mo, W, V, Tl, Zn, Ni	5,00	14
Pb^{+2}	1	Thioharnstoff + Salpetersäure [K]	4,00	Cu, Tl, MoO_4^{-2}, WO_4^{-2}	0,00	
				1:10 Ag	3,00	
				1:100 Sb	3,00	16
				1:100 Se	3,70	
				1:100 Hg, Bi, Cd, As, Au, Pt, Pd, Te, V	4,00	

Fortsetzung der Tabelle 3.

Ion	Nr.	Reagens bzw. Reaktionsform	D_a	Störungen	D_p	Anm.
Pb^{+2}	2	Dithizon + Kaliumcyanid [M]	6,00	Zn, Bi, Tl, Sn^{+2}	0,00	
				1:100 Ag, Hg, Cu, Cd, As, Pt, Se, Te, Mo, W, V, Au	6,00	17
	3	p-Dimethylamino-phenyl-methan + Kalilauge + Wasserstoff-superoxyd [Sp]	4,00	Bi, Tl, Mn.....	0,00	
				1:100 Cu	0,00	
				1:10 Cu	3,00	
				1:100 Ag, Hg, Cd, As, Sb, Sn, Au, Pt, Se, Te, Mo, W, V	4,00	18
Bi^{+3}	1	Zinn-2-chlorid + Kalilauge [Tpl]	4,30	Ag, Hg, Au, Fe.....	0,00	
				1:100 Cu, Pb, Cd, As, Sb, Pt, Se, Mo, W, V.....	4,30	19
	2	Zinn-2-chlorid + Kalilauge + Bleiacetat [Tpl]	5,70	Ag, Hg, Au, Pt	0,00	
				1:100 Cu, Cd, As, Sb, Se, Mo, W, Tl, V	5,70	20
	3	Cinchonin + Kaliumjodid [Tpp]	4,30	Au.....	0,00	
				1:10 Hg^{+1}, Se	4,30	
				1:100 Ag, Hg^{+2}, Cu, Pb, Cd, As, Sb, Sn, Pt, Te, Mo, W, V, Tl	4,30	21
	4	Kaliumrhodanid [Tpl]	4,70	Pt, Mo, UO_2^{+2}, Cu, Au, Fe^{+3}, Os, V, CrO_4^{-2} ...	0,00	
				1:100 Hg^{+1}	0,00	
				1:10 Hg^{+1}	4,00	22
				1:100 Ag, Hg^{+2}, Pb, Cd, As, Sb, Sn, Se, Te, W, Tl	4,70	
	5	Thioharnstoff [Tpl]	4,48	Fe^{+3}, Sb, Se, Os, Pt, V, CrO_4^{-2}	0,00	
				1:100 Hg_1^{+1}	0,00	
				1:10 Hg	4,48	23
				1:100 Ag, Hg^{+2}, Cu, Pb, Cd, As, Sn, Au, Te, Mo, W	4,48	
Cd^{+2}	1	Brucinacetat + Natriumbromid [K]	4,00	Hg, Bi^{+3}, W, V	0,00	
				1:1 Pt, Au, Mo	4,00	24
				1:100 Ag, Cu, Pb, As, Sb, Sn, Se, Te, Tl, Zn	4,00	

Fortsetzung der Tabelle 3.

Ion	Nr.	Reagens bzw. Reaktionsform	D_a	Störungen	D_p	Anm.
Cd^{+2}	2	Cadion, p-Nitrophenyldiazoaminobenzol-p-azobenzol [Tpp]	5,00	Ag, Hg	0,00	
				1:100 Pb, Bi, As, Sb, Sn, Au, Pt, Se, Te, Mo, W, V, Tl, Zn (Cu, Cr, Co, Ni, Mg, Fe)	5,00	25
	3	p-Nitrodiphenylcarbazid [Tpl]	4,00	Fe, Te, Co, Pt	0,00	
				1:10 Hg^{+1}, As	4,00	
				1:100 Ag, Hg^{+2}, Cu, Pb, Bi, Sb, Sn, Au, Se, Mo, W, V, Tl	4,00	26
	4	Natriumoxalat [M]	4,00	Hg, As, Zn	0,00	
				Kein anderes Element stört! sehr Spezifische Reaktion!		27
As^{+3} As^{+5}	1	Zink + Salzsäure + Quecksilber-2-chlorid [M]	4,70	1:100 Hg, Te	0,00	
				1:10 Te	3,00	
				1:1 Hg	4,70	
				1:100 Ag, Cu, Pb, Bi, Cd, Sb, Sn, Au, Pt, Se, Mo, W, V, Tl	4,70	28
As^{+3}	2	Aluminium + Kalilauge + Quecksilber-2-chlorid [M]	4,00	1:100 Ag, Au, Cu, Pt, Te	3,00	
				1:100 Bi, W	3,48	
				1:1 Ag, Cu, Bi, Au, Pt, Te, W	4,00	29
				1:100 Hg, Pb, Cd, Sb, Sn, Se, Mo, V, Tl	4,00	
As^{+5}	3	Eisenmolybdat [E]	5,00	Au, W, Bi, Be, Tl, Sc, Pd, Pt, V	0,00	
				1:10 Te	3,00	
				1:100 Se	3,70	30
				1:100 Ag	4,00	
				1:100 Hg, Cu, Pb, Cd, Sb, Sn	5,00	
Sb^{+3}	1	Rhodamin B, Tetraäthylrhodamin [Tpl]	4,00	Hg, Au, Mo, W, V, Fe^{+3}	0,00	
				1:100 Cu, Pb, Bi, Cd, As, Sn, Pt, Te, Tl	4,00	31
	2	Phosphormolybdänsäure [M]	5,00	Cu, V, Sn^{+2}, Fe^{+2}	0,00	
				1:100 Au, Se, Te, Mo, W, Tl	4,00	32
				1:100 Ag, Hg, Pb, Bi, Cd, As, Sn^{+4}, Pd, Pt	5,00	

Fortsetzung der Tabelle 3.

Ion	Nr.	Reagens bzw. Reaktionsform	D_a	Störungen	D_p	Anm.
Sb^{+3} Sb^{+5}	3	Gallocyanin [Tpl]	4,00	Mo, W, Fe, Zr, Th, Sc, Ga	0,00	
				1:100 Ag, Hg, Cu, Pb, Bi, Cd, As, Sn, Pt, Se, Te, Tl	4,00	33
Sn^{+2}	1	Zink + Salzsäure [Mikrotiegel]	3,70	Nb	0,00	
				1:100 Hg^{+2}, Cu, As, Mo, W, V	3,30	
				1:10 Hg^{+2}, Cu, As, Mo, W, V	3,70	34
				1:100 Ag, Hg^{+1}, Pb, Bi, Cd, Sb, Au, Pt, Se, Te, Tl	3,70	
Sn^{+2} Sn^{+4}	2	Dimethylglyoxim + Weinsäure + Eisen-3-chlorid [M]	6,00	V, UO_2^{+2}, Co, Ni, Ti, Fe^{+2}, Cr, Mn, Sc, Au, Pd, Pt, Se, Cu, Tl	0,00	
				1:100 Bi	4,00	35
				1:100 Hg, Pb, Cd, As, Sb, Tl	6,00	
Sn^{+2}	3	Kakothelin [M]	4,00	S^{-2}, V, Nb, Ta, U, Ti, Hg, Bi, Au, Pd, Pt, Se, Te, Mo, W, Co, Ni, Zn, Mn	0,00	36
				1:100 Cu, As, Tl	3,30	
				1:10 Cu, As, Tl	4,00	
				1:100 Ag, Cd, Pb	4,00	
Au^{+3}	1	Tetramethyl-diamino-diphenyl-methan [M]	6,00	1:100 V, Pb^{+4}, Cu^{+2}, Cr^{+3}	0,00	
				1:10 V	5,00	
				1:100 Ag, Cu, Pb, Bi, Cd, As, Sb, Sn, Pt, Se, Mo, W, Tl	6,00	37
	2	Anilinsulfat [M]	5,00	NO_3^{-1}, CrO_4^{-2}, Fe^{+3}, VO_3^{-1}	0,00	
				1:100 As, Sb, Sn, Pt	4,00	
				1:10 As, Sb, Sn, Pt	5,00	38
				1:100 Ag, Cu, Pb, Bi, Cd, Se, Te, W, Mo, Tl	5,00	
	3	Pyridin + Brom-wasserstoff-säure [K]	4,48	Ag, Hg^{+1}, Pb, Tl	0,00	
				1:100 As, Sb, W	0,00	
				1:10 As, Sb, W	4,48	39
				1:100 Hg^{+2}, Cu, Bi, Cd, Sn, Pt, Se, Te, Mo, V	4,70	

Fortsetzung der Tabelle 3.

Ion	Nr.	Reagens bzw. Reaktionsform	D_a	Störungen	D_p	Anm.
Ru^{+3}	1	Thioharnstoff [M]	5,00	Os	0,00	40
	2	Rubeanwasserstoffsäure [Mikrotiegel]	5,00	Cu, Co, Ni	0,00	41
Rh^{+3}	1	Zinn-2-chlorid [M]	5,00	Au, Pd, Pt, Ru, Os, Ir	0,00	41
Pd^{+2}	1	Dimethylglyoxim [K]	4,00	Au, Ni	0,00	42
	2	p-Dimethylaminobenzylidenrhodanin [Tpp]	6,00	Au, Pt, (Ag, Hg^{+2})	0,00	43
		Quecksilber-1-chlorid [M]	5,00	Au	0,00	44
	4	Anthranilsäure [M]	5,00	Au	0,00	44
Os^{+4} Os^{+8}	1	Thioharnstoff [M]	5,00			45
Os^{+8}	2	Kaliumrhodanid [M]	6,00	Au, Ir, Pt	0,00	45
Os^{+4} Os^{+6}	3	β-Naphtylaminchlorid [M]	6,00	Au, Ir, Pt	0,00	46
Ir^{+4}	1	Leukomalachitgrün [M]	5,00	Ru, Au, Oxydationsmittel	0,00	46
	2	Schwefelsäure + Silbernitrat [M]	3,90	Ru, Rh, Pd	0,00	47
	3	Benzidinacetat [Tpp]	3,70	Au, Ru, Os^{+8}	0,00	48
Pt^{+4}	1	Kaliumchlorid [K]	4,00	Os, Ir	0,00	49

Fortsetzung der Tabelle 3.

Ion	Nr.	Reagens bzw. Reaktionsform	D_a	Störungen	D_p	Anm.
Pt^{+4}	2	Narcotin + Zinn-2-chlorid + Eisen-2-sulfat [Tpp]	5,00	Au, Pd (große Mengen) .	0,00	49
	3	Natriumjodid + Ammoniak [K]	4,00	Ru, Pd (große Mengen) .	0,00	50
	4	Rubeanwasserstoffsäure [Tpl]	4,00	Pd, Au, Ru.....	0,00	51
Se^{+4} Se^{+6}	1	Schwefeldioxyd [M]	5,18	Sn^{+2}	0,00	51
				Mo^{+6}	4,30	
				As^{+3}, Sn^{+4}, Ge^{+4}, TeO_3^{-2}, TeO_4^{-2}	5,18	
				Sb^{+3}	5,60	
Se^{+4}	2	Jodwasserstoff [Tpp]	4,40	Mo^{+6}	0,00	52
				1:100 As^{+3}, Ge^{+4}.....	0,00	
				Te^{+4}	4,096	
				Sb^{+3}, Sn^{+2}, Sn^{+4}	4,40	
	3	Brenzcatechin [Tpl]	4,30	Sn^{+2}	0,00	53
				TeO_3^{-2}, As^{+3}, Sb^{+3}, Sn^{+4}, Ge^{+4}, Mo^{+6}	4,30	
	4	Pyrrol + Eisen-3-chlorid + Phosphorsäure [Tpl]	5,18	TeO_3^{-2}	0,00	54
				Sn^{+4}	5,00	
				TeO_4^{-2}	5,18	
				1:100 As^{+3}, Sb^{+3}, Ge^{+4}, MoO_4^{-2}	5,18	
	5	Ammoniumrhodanid + Salzsäure [E]	5,00	1:750 Te^{+4}, Te^{+6}, As^{+3}, Sb^{+3}, Sn^{+2}, Te^{+2}, Mo^{+6}, Sn^{+4}, Ge^{+4}	4,60	54
	6	Asym. Diphenylhydrazin [Tpl]	4,68	Oxydantien, Te^{+4}	0,00	55
				Sb^{+3}, Sn^{+4}.....	4,30	
				1:100 As^{+3}, Ge^{+4}, Mn^{+6}.	4,68	
Te^{+6}	1	Ammoniumsulfid + Natriumsulfit [M]	4,875	Sb^{+3}, Sn, Mo^{+6}, As^{+3} ...	0,00	56
				SeO_3^{-2}, SeO_4^{-2}, GeO_3^{-2} .	4,875	

Fortsetzung der Tabelle 3.

Ion	Nr.	Reagens bzw. Reaktionsform	D_a	Störungen	D_p	Anm.
Te^{+6} Te^{+4}	2	Hypophosphorsäure [Mikrotiegel]	5,48	SeO_3^{-2}, SeO_4^{-2}, As^{+3}....	0,00	
				1:100 Sb^{+3}, Sn^{+4}.....	5,30	57
				1:100 Ge^{+4}, Mo^{+6}	5,48	
Te^{+4}	3	Zinn-2-chlorid + Natronlauge [Tpl]	4,60	Ag, Cu, Bi, As^{+3}, Sb^{+3}, Sn^{+4}, Mo^{+6}	0,00	58
				SeO_3^{-2}, SeO_4^{-2}	4,60	
	4	Kupfersulfat + Natronlauge + Kaliumpersulfat [E]	4,48	1:1000 Se^{+4}, As^{+3}, Sn^{+2}, Ge^{+4}, MoO_4^{-2}, JO_4^{-1} ..	4,18	59
Te^{+6}	5	Mangan-2-sulfat + Natriumhypobromit + Cu^{+2} [M]	5,30	Mo^{+6}, As^{+3}, Sb^{+3}, Sn^{+4}..	0,00	
				1:1500 SeO_4^{-2}	4,18	
				Ge^{+4}.....	4,30	59
Ge^{+4}	1	Ammoniummolybdat [Tpl]	5,30	As, P, Si	0,00	
				Sb^{+3}, Sn, Se^{+4}, Te, Mo^{+6}	5,30	60
	2	Ammoniummolybdat + Benzidin [Tpl]	5,60	Reduzierende Substanzen, As, P, Si	0,00	
				Sb^{+3}	4,30	61
				TeO_3^{-2}, TeO_4^{-2}.....	4,70	
				Mo^{+6}	5,60	
	3	d-Mannit + Phenolphtalein [Tpl]	4,875	BO_3^{-3}	0,00	
				Mo^{+6}	4,70	62
				As^{+3}, Sb^{+3}, Sn, Te	4,875	
	4	Chinalizarin [Mikrotiegel]	4,00	BO_3^{-3}	0,00	63
	5	Ammoniummolybdat + Natriumstannit [Tpl]	6,00	As, P, Si, Sn^{+2}, SeO_3^{-2}, Fe^{+2}	0,00	64
				Sb^{+3}, Sn^{+4}, Mo^{+6}	6,00	
Mo^{+6}	1	Thalliumnitrat [K]	5,48	W, As^{+3}, Sb^{+3}, Sn	0,00	65
				SeO_3^{-2}, TeO_3^{-2}, TeO_4^{-2}.	5,00	
	2	Kaliumrhodanid + Zinn-2-chlorid [Tpp]	5,70	SeO_3^{-2}, TeO_3^{-2}, TeO_4^{-2}..	0,00	
				1:1000 WO_4^{-2}.....	4,30	
				Sn^{+4}, Ge	4,30	65
				As^{+3}, Sb^{+3}, PO_4^{-3}, organische Säuren	5,30	

Fortsetzung der Tabelle 3.

Ion	Nr.	Reagens bzw. Reaktionsform	D_a	Störungen	D_p	Anm
Mo^{+6}	3	Phenylhydrazin a) [Tpl], b) [Tpp]	a) 5,60 b) 5,78	Se^{+4}, Te, Sb^{+3}, Sn^{+4}, WO_4^{-2}, VO_4^{-3}, JO_3^{-1}, $C_2O_4^{-2}$, SO_4^{-2}	0,00	66
				Ge^{+4}	5,30	
				As^{+3}	5,48	
	4	Kaliumxanthogenat [Tpl]	6,18	Cu, Te, Fe, U, Co, Ni...	0,00	
				Sb^{+3}, Sn^{+4}	4,30	
				As^{+3}, Ge^{+4}	5,30	67
				SeO_3^{-2}	5,60	
				W	6,18	
	5	Äthylacetat + Natriumthiosulfat [E]	6,00	Ge^{+4}	4,30	
				As^{+3}, Sb^{+3}, Sn^{+4}	5,00	
				1:100 SeO_3^{-2}, TeO_3^{-2},		68
				TeO_4^{-2}	5,30	
				W	6,00	
	6	α,α'-Dipyridyl + Zinn-2-chlorid [Tpl]	5,00	Fe, Sn^{+4}, SeO_3^{-2}, TeO_3^{-2}, TeO_4^{-2}	0,00	68
				Sb, As^{+3}, Ge^{+4}	5,00	
W^{+6}	1	Thalliumnitrat [K]	5,48	MoO_4^{-2}	0,00	69
				Nb, Ta	5,48	
	2	Zinn-2-chlorid a) [Tpl], b) [Tpp]	a) 4,00 b) 5,00	Nb, Ta	4,00	70
V^{+5}	1	Oxin, 8-Hydroxychinolin [M]	5,845	Mo, W, Ti	0,00	71
	2	Wasserstoffsuperoxyd [Tpl]	5,30	MoO_4^{-2}, CrO_4^{-2}, Cl^{-1}, Br^{-1}, J^{-1}, gefärbte Metallionen.....	0,00	73
	3	Dimethylglyoxim + Eisen-3-chlorid + Ammoniak [Mikrotiegel]	5,18	Oxydierende Substanz ..	0,00	
				1:60 W	4,30	74
				1:350 MoO_4^{-2}	4,78	

Fortsetzung der Tabelle 3.

Ion	Nr.	Reagens bzw. Reaktionsform	D_a	Störungen	D_p	Anm.
V^{+5}	4	Benzidinacetat [Tpp]	5,30	Cr^{+6}	0,00	75
				1:20000 W	0,00	
				1:2000 W	5,00	
				1:100 Mo	5,30	
	5	Oxin + Isoamylalkohol [M]	6,70	1:2000 MoO_4^{-2}, WO_4^{-2}..	0,00	75
				1:200 CrO_4^{-2}.....	0,00	
				Fe^{+3}	0,00	
Nb^{+5}	1	Natronlauge + Natriumacetat [K]	3,40	Ta	0,00	76
				W, Fe.....	3,40	
	2	Digallussäure [M]	4,90	W^{+6}, Ti^{+4}, Ta	0,00	77
				Fe	4,90	
	3	Kaliumrhodanid + Zink + Salzsäure [M]	4,30	Ta^{+5}, Ti^{+4}, W^{+6}	4,30	77
	4	Zink [M]	3,18	Mo, W, V, Ti, in den höchsten Wertigkeitsstufen.	0,00	78
				Ta	3,18	
	5	Brenzkatechin [M]	5,00	Ti, Fe^{+3}	0,00	79
				W	5,00	
	6	Natriumsulfit + Pyrogallol [M]	5,00	Ti^{+4}	0,00	79
				Ta	5,00	
Ta^{+5}	1	Kaliumfluorid [K]	3,95	Nb, TiO_3^{-2}	0,00	80
	2	Digallussäure [M]	4,40	Nb, W, Ti	0,00	80
				Fe^{+3}	4,40	
	3	Rhodamin B [M]	4,60	Hg, Sb, Au, Mo^{+6}, W^{+6},		81
				Fe	0,00	
				1:300 Nb, Ti	4,60	
	4	Methylenblau [M]	4,00	Sb, Sn, Mo, V, Al, nur in großen Mengen.....	0,00	82
				Nb, Ti	4,00	

Fortsetzung der Tabelle 3.

Ion	Nr.	Reagens bzw. Reaktionsform	D_a	Störungen	D_p	Anm.
Al^{+3}	1	Cäsiumsulfat [K]	5,00	Fe, Cr, Ga, Hg^{+2}, Te, W, Sr, Ba	0,00	91
	2	Alizarin S [Tpp]	5,00	Bi, Ti, Ca	0,00	
				1:100 Cu, Fe, Ce, Seltene Erden, Zr, Th, Sc, Co, Cr, Be, Zn, Mn, Ni...	5,00	92
				1:100 UO_2^{+2}	4,00	
	3	Alizarin P S [M]	über 5,00	Zr, Th, Be, Sc, Ga, Bi, Au, Fe	0,00	93
				Ti	5,00	
	4	Morin [M]	6,00	Zr, Th, Sc, Ga.....	0,00	
				1:10 Au, Mo, V, Fe, Sb..	0,00	
				1:100 Ti	0,00	
				1:10 Ti	4,00	94
				1:100 Cr, U, Ce, La, Be, Zn, Mn, Co, Ni, SiO_3^{-2}..	6,00	
Fe^{+2}	1	α,α'-Dipyridyl [Tpl]	6,18	1:100 Cu, Co	4,48	
				1:300 Rh, Nb, Ti, TeO_3^{-2}	5,00	
				1:5000 Ag, Hg, Pb, Bi, Cd, As, Sb, Sn, Au, Ru, Pd, Os, Ir, Pt, Se, Mo, W, V, Al, Cr, U, Ce, Seltene Erden, *Y*, Zr, Th, Be, Tl, Sc, Ga, In, Zn, Mn, Ni, Erdalkalien, Alkalien	6,18	95
				F^{-1}, PO_4^{-3}, aliphat. Hydroxysäuren	6,18	
	2	o-Phenantrolin [Tpl]	6,48	1:50 Cu	4,18	
				1:500 Sb, Co	5,18	
				1:5000 Ag, Hg, Pb, Bi, Cd, As, Sn, S^{+3}, Au, Ru, Rh, Pd, Os, Pt, Se, Te, Mo, W, V, Nb, Al, Cr, U, Ce, Seltene Erden, *Y*, Ti, Zr, Th, Be, Tl, Sc, Ga, In, Zn, Mn, Ni, Erdalkalien und Alkalien	6,48	96
				F^{-1}, PO_4^{-3}, aliphat. Hydroxysäuren	6,48	

Fortsetzung der Tabelle 3.

Ion	Nr.	Reagens bzw. Reaktionsform	D_a	Störungen	D_p	Anm.
Fe^{+2}	3	Dimethylglyoxim [Tpl]	5,70	Ni, Co	0,00	
				1:15 Rh, Ir, Pt, W	3,70	
				1:1000 Au, Mn, Th	4,70	
				1:1500 Ag, Hg, Cu, Pb, Bi, Cd, As, Sb, Sn, Pd, Se, Mo, Nb, Ta, Al, U, Ce, Seltene Erden, Y, Ti, Zr, Be, Tl, Zn, Erdalkalien, Alkalien	5,70	96
				F^{-1}, PO_4^{-3}, aliphat. Hydroxysäuren	5,70	
Fe^{+3}	1	(5) Sulfosalizylsäure [Tpl]	5,48	F^{-1}, PO_4^{-3}, aliph. Hydroxysäuren	0,00	
				1:30 Ti	4,00	
				1:100 Bi, Sb, Rh, Pd, Ir, Mo, Nb, Cr, Ce, Th, Co	4,48	
				1:1000 Ag, Hg, Cu, Pb, Cd, As, Sn, Au, Pt, Se, W, V, Al, U, Seltene Erden, Y, Zr, Be, Tl, Zn, Mn, Ni, Erdalkalien, Alkalien	5,48	98
	2	Kaliumferrocyanid [Tpl]	4,48	F^{-1}, PO_4^{-3}, aliph. Hydroxysäuren	0,00	
				1:2 UO_2^{+2}, Cu^{+2}	2,78	
				1:5 Mo^{+6}	3,00	
				1:20 Hg, Sb^{+5}, W, V, Ti, Zr, Tl, Co	3,78	
				1:30 Ag, Pb, Bi, Cd, Rh, Ir, Pt, Se, Cr, Th, Zn, Mn, Ni, Ce	4,00	99
				1:100 As, Sb^{+3}, Sn, Au, Pd, Te, Nb, Ta, Al, Seltene Erden, Y, Be, Erdalkalien, Alkalien	4,48	
	3	Pyramidon + Ammoniumrhodanid + Co^{+2} [K]	5,00	Rh, Ir, V, F^{-1}	0,00	
				PO_4^{-3}, aliph. Hydroxysäuren	0,00	
				1:200 Co	0,00	
				1:10 TeO_3^{-2}, Ti^{+4}	3,00	
				1:100 Hg, Cd, Sn, Se, Mo, Nb, Zn	4,00	100
				1:1000 Ag, Cu, Pb, Bi, As, Sb, Au, Pd, Pt, W, Ta, Al, Cr, U, Ce, Seltene Erden, Zr, Be, Mn, Ni, Erdalkalien, Alkalien	5,00	

Fortsetzung der Tabelle 3.

Ion	Nr.	Reagens bzw. Reaktionsform	D_a	Störungen	D_p	Anm.
CrO_4^{-2}	1	Chromotropsäure [Tpl]	4,70	1:10 Sb^{+3}, Sn^{+2}, Sn^{+4} ...	3,48	
				1:15 Fe^{+2}, Fe^{+3}	3,70	
				1:30 As^{+3}, As^{+5}, TeO_3^{-2}, WO_4^{-2}	4,00	
				1:150 Ag, Hg, Cu, Pb, Bi, Pd, Cd, Sb^{+5}, Au, Rh, Ir, Pt, Se^{+6}, Mo^{+6}, V, Nb, Ta, Al, U, Ce, Seltene Erden, Y, Ti, Zr, Th, Be, Tl, Zn, Mn, Co, Ni, Erdalkalien, Alkalien.....	4,70	101
	2	Wasserstoffsuperoxyd [M]	4,70	1:5 V^{+3}, V^{+5}.....	3,70	
				1:10 As	4,00	
				1:15 Bi, Ir, Te, Fe^{+2}, Ti, Tl^{+3}.....	4,18	
				1:100 Ag, Hg, Cu, Pb, Cd, Sb, Sn^{+4}, Au, Rh, Pd, Pt, Se, Mo, W, Nb, Ta, Al, Fe^{+3}, U, Ce, Seltene Erden, Zr, Th, Be, Tl^{+1}, Zn, Mn, Co, Ni, Erdalkalien, Alkalien.....	4,70	102
	3	Résine de gaiac [Tpl]	4,70	Sb, Au, Zr, Ce^{+4}, V.....	0,00	
				1:10 Sn^{+2}, Ba^{-2}	3,48	
				1:50 Bi^{+3}, As^{+5}	4,18	
				1:150 Ag, Hg, Cu, Pb, Cd, As^{+3}, Sn^{+4}, Rh, Pd, Pt, Se, TeO_3^{-2}, Mo, W, Nb, Ta, Al, Fe^{+2}, U, Ce^{+3}, Seltene Erden, Y, Ti, Zr, Th, Be, Tl, Zn, Mn, Co, Ni, Ca, Sr, Mg, Alkalien	4,70	103
	4	Strychnin [M]	6,00	Sn^{+2}, Ce^{+4}	0,00	
				1:10 Sb^{+5}	5,00	
				1:30 Pb, Pt, Se, Te, Fe, U, Th, Co.....	5,48	
				1:100 Ag, Hg, Cu, Bi, Cd, As, Sb^{+3}, Sn^{+4}, Au, Rh, Pd, Ir, Mo, W, Nb, Ta, Al, Ce^{+3}, Seltene Erden, Y, Ti, Zr, Be, Tl, Zn, Mn, Ni, Erdalkalien, Alkalien	6,00	104

Fortsetzung der Tabelle 3.

Ion	Nr.	Reagens bzw. Reaktionsform	D_a	Störungen	D_p	Anm.
Cr^{+3}	5	Cäsiumsulfat + Cäsiumchlorid + Kaliumhydrosulfat [K]	4,20	1:5 Al^{+3}	0,00	105
				1:10 Fe^{+3}, U, Co.....	3,00	
				1:15 Ag, Seltene Erden, Y	3,20	
				1:30 Sb, Au, Fe^{+2}, Be..	3,48	
				1:100 Hg, Pb, Ir, V, Erdalkalien	4,00	
				1:150 Cu, Bi, Cd, As, Sn, Rh, Pt, Pd, Se, Te, Mo, W, Ce, Zr, Th, Tl, Zn, Mn, Ni, Alkalien	4,20	
UO_2^{+2}	1	Oxin [Tpp]	4,00	PO_4^{-3}, aliph. Hydroxysäuren, Fe, Ce^{+4}, F^{-1}, Sb^{+5}	0,00	106
				1:10 Cu, Bi, As, Sb^{+3}, Rh, Pd, V, Nb, Ta, Th..	3,48	
				1:50 Ag, Hg, Pb, Cd, Sn, Au, Ir, Pt, Se, Te, Mo, W, Al, Cr, Ce^{+3}, Seltene Erden, Y, Ti, Zr, Be, Tl, Zn, Mn, Co, Ni, Erdalkalien, Alkalien.....	4,00	
	2	Kaliumferrocyanid [Tpl]	4,48	PO_4^{-3}, aliph. Hydroxysäuren, Fe, Cu, MoO_4^{-2}, Ti^{+4}, CN^{-1}, F^{-1}.....	0,00	107
				1:10 Co	3,48	
				1:15 Hg^{+2}, As, Sb^{+5}, Sn^{+4}, V^{+3}, Nb^{+5}.....	3,70	
				1:30 Rh^{+3}		
				1:100 Ag, Hg^{+1}, Pb, Bi, Cd, Sb^{+3}, Sn^{+2}, Au, Pd, Ir, Pt, Se, Te, W, Ta, Al, Cr, Ce, Seltene Erden, Y, Zr, Th, Be, Tl, Zn, Mn, Ni, Erdalkalien, Alkalien	4,48	
	3	Pentahydroflavon, Quercetin [Tpp]	4,48	CN^{-1}, aliph. Hydroxysäuren, Fe, Ti, F^{-1}, PO_4^{-3}	0,00	108
				1:10 Bi^{+3}	3,48	
				1:15 Cu, As^{+5}, Sb, V, Nb, Ce^{+4}, Tl^{+3}, Mg	3,70	
				1:30 Ag, Hg^{+1}, Pb, As^{+3}, Sn, Rh, Te, Mo, W, Al, Cr^{+3}, Seltene Erden, Y, Zr, Th, Mn, Co, Ni....	4,00	
				1:100 Hg^{+2}, Cd, Au, Pd, Ir, Pt, Se, Ta, CrO_4^{-2}, Ce^{+3}, Be, Tl^{+1}, Zn, Erdalkalien, Alkalien.....	4,48	

Fortsetzung der Tabelle 3.

Ion	Nr.	Reagens bzw. Reaktionsform	D_a	Störungen	D_p	Anm.
UO_2^{+2}	4	Natriumsalicylat [Tpl]	3,78	Sb, Fe, Ce^{+4}, Ti^{+4}, F^{-1}, PO_4^{-3}, CN^{-1}, aliphat. Hydroxysäuren	0,00	
				1:10 Hg^{+1}, Cu, Bi, As, Sn, Pd, Se, V, Nb, Ta, Al, Cr^{+3}, CrO_4^{-2}, Y, Zr, Be	3,48	109
				1:50 Ag, Hg^{+2}, Pb, Cd, Au, Rh, Ir, Pt, Te, Mo, W, Ce^{+3}, Seltene Erden, Th, Tl, Zn, Mn, Co, Ni, Erdalkalien, Alkalien	3,78	
	5	Anthranilsäure [K]	4,48	Sb, F^{-1}, PO_4^{-3}, aliphat. Hydroxysäuren	0,00	
				1:15 As, Ta	3,18	
				1:100 Cu, Bi, Sn, Se, Te, W, V, Nb, Fe^{+3}, Zr	4,00	
				Hg^{+1}, Ce^{+4}	4,18	110
				1:300 Ag, Hg^{+2}, Pb, Cd, Au, Rh, Pd, Ir, Pt, Mo, Al, Cr, Ce^{+3}, Seltene Erden, Y, Ti, Th, Be, Tl, Zn, Mn, Co, Ni, Erdalkalien, Alkalien	4,48	
Seltene Erden, Ordnungszahl 57 bis 71	1	Oxalsäure [E]	5,00	Y, Th, Erdalkalien, Ta, Al, Fe, U, Ti, Zr, Sc, Hf, Nb	0,00	
					5,00	112
O.-Z. 57 bis 62	2	Ammoniumsuccinat [K]	2,52	Fe^{+3}	0,00	
				1:10 Nb, U, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Y, Th, Sc, Ca, Ta	2,52	113
O.-Z. 63 bis 71	3	Milchsäure [K]	3,00	Sc	0,00	
				1:100 Nb, Ta, Fe, U, Ce, La, Nd, Zr, Th, Ca	3,00	114
La^{+3}	1	Jod [E]	3,18	stark gefärbte Ionen, Amidon und dreiwertige Kationen, welche basische Acetate bilden	0,00	115
				Ca, Ba, Sr	3,18	

Fortsetzung der Tabelle 3.

Ion	Nr.	Reagens bzw. Reaktionsform	D_a	Störungen	D_p	Anm.
Ce^{+4}	1	Anthranilsäure [Tpl]	4,00	Au, V, CrO_4^{-2}, Sn^{+2}, Sn^{+4}, HCl	0,00	
				1:10 Cu^{+2}, Bi^{+3}, As^{+5}, Fe^{+3}, Cr^{+3}	3,48	
				1:100 Ag, Hg, Pb, Cd, As^{+3}, Sb, Sn^{+4}, Pd, Ir, Pt, Se^{+6}, Te, Mo, W, Nb, Ta, Al, U, Seltene Erden, Y, Ti, Zr, Th, Be, Tl, Zn, Mn, Co, Ni, Erdalkalien und Alkalien ..	4,00	116
	2	o-Tolidin [Tpl]	5,00	Ag, Sb, Au, Ir, V, CrO_4^{-2}, Tl^{+3}, Mn, Co, Hg^{+1}, Cu^{+2}, F^{-1}	0,00	
				1:30 Rh, Pd, Te, Fe^{+3}...	4,00	
				1:100 Hg^{+2}, Mo, Cr^{+3}, U	4,48	
				1:300 Pb, Bi, Cd, As, Sn, Pt, Se^{+6}, W, Nb, Ta, Al, Seltene Erden, Y, Ti, Zr, Th, Be, Tl^{+1}, Zn, Ni, Erdalkalien, Alkalien ..	5,00	117
	3	p-Phenetidin [Tpl]	4,48	Sb, Au, Ir, V^{+5}, CrO_4^{-2}, F^{-1}	0,00	
				1:100 Fe^{+3} (maskiert als Phosphat)	4,00	
				1:100 Ag, Hg, Cu, Pb, Bi, Cd, Pt, As, Sn, Rh, Pd, Se^{+6}, Te, Ta, Cr^{+3}, Mo, W, Nb, Al, U, Seltene Erden, Y, Ti, Zr, Th, Be, Tl, Zn, Mn, Co, Ni, Erdalkalien, Alkalien ..	4,48	118
Eu^{+2}	1	Kakothelin + Zink [M]	5,52	Mo, W, V, Nb, U, Ti, Re, Sn^{+2}	0,00	119
Ti^{+4}	1	Wasserstoffsuperoxyd [M]	5,00	Acetate, Formiate	0,00	
				1:100 Al, Fe, Cr, U, Ce, La, Zr, Th, Be, Ga, SiO_3^{-2}.....	5,00	120
	2	Arsensäure + Zirkonoxychlorid [E]	6,00	SO_4^{-2}	0,00	
				Al, Fe, Cr, U, Ce, La, Th, Be, Ga, SiO_3^{-2}.....	6,00	121

Fortsetzung der Tabelle 3.

Ion	Nr.	Reagens bzw. Reaktionsform	D_a	Störungen	D_p	Anm.
Ti^{+4}	3	Chromotropsäure [Tpp]	4,70	Al, Fe, Cr, U, Ce, La, Zr, Th, Be, Ga, SiO_3^{-2}....	4,70	122
Zr^{+4}	1	p-Dimethylamino-azophenylarsen-säure [Tpp]	5,00	1:100 Mo, W, Ti	4,48	
				1:300 Ag, Hg, Cu, Pb, Bi, Cd, As, Sb, Sn, Au, Rh, Pd, Ir, Pt, Se, Te, U, Nb, Ta, Al, Fe, Cr, V, Seltene Erden, Y, Ce, Th, Be, Tl, Sc, Zn, Mn, Co, Ni, Erdalkalien, Alkalien	5,00	123
	2	Rubidiumchlorid + Ammonium-fluorid [K]	3,78	Fe^{+3}	0,00	
				1:2 Hg, Ag, Cu, Pb, Sn, Se, Te, Mo, Nb, Ta, Seltene Erden, Ce, Ti, Th, Mn	2,78	124
				1:20 Bi, Cd, As, Sb, Au, Rh, Pd, Pt, W, V, Al, Cr, U, Be, Tl, Zn, Co, Ni, Erdalkalien und Alkalien	3,78	
	3	Carminsäure [Tpl]	4,48	Ti, F^{-1}	0,00	
				1:20 Nb, Ce^{+4}, Be, Sc...	3,70	
				1:100 Ag, Hg, Cu, Pb, Bi, Cd, As, Sb, Sn, Au, Rh, Pd, Ir, Pt, Se, Te, Mo, W, V, Ta, Al, Fe, Cr, U, Seltene Erden, Ce, Y, Th, Tl, Zn, Mn, Co, Ni, Erdalkalien, Alkalien	4,48	125
	4	Alizarin S [Tpl]	4,48	1:20 Cu, U, Ce^{+4}, Ti, Th, Be, Tl^{+3}, Sc	3,70	
				1:100 Ag, Hg, Pb, Bi, Cd, As, Sb, Sn, Au, Rh, Pd, Ir ,Pt, Se, Te, Mo, W, V, Nb, Ta, Al, Fe, Cr, Ce, Seltene Erden, Y, Tl^{+1}, Zn, Mn, Co, Ni, Erdalkalien, Alkalien	4,48	126
Th^{+4}	1	Ammonium-carbonat + Thalliumnitrat [K]	4,00	UO_2^{+2}	0,00	
				1:10 Cu, Pb, Sn, Mo, Nb, Ta, Al, Te, Seltene Erden, Y, Zr, Mn, Co, Ni, Erdalkalien, Li.....	3,40	127
				1:30 Pd, Pt, W, Cr, N, Ka,	4,00	

Fortsetzung der Tabelle 3.

Ion	Nr.	Reagens bzw. Reaktionsform	D_a	Störungen	D_p	Anm.
Th^{+4}	2	Kaliumjodat [E]	5,40	Ti, Zr, Au, Hg^{+1}, Sn....	0,00	
				1:20 Hg^{+2}, Cu, Pb, Ir, Pt, Se, Te, Mo, W, U, Nb, Ta, Al, Fe, Cr, V, Ce, Seltene Erden, Y, Be, Tl, Zn, Mn, Co, Ni, Erdalkalien, Alkalien.....	5,40	128
	3	Alizarin [Tpp]	5,00	Cu, Fe, Seltene Erden, Y, Zr	0,00	
				1:30 Bi, Nb, Ta, Ti	4,00	
				1:300 Ag, Hg, Pb, Cd, As, Sb, Sn, Au, Rh, Pd, Ir, Pt, Se, Te, Mo, W, V, Al, Cr, Ce^{+4}, Be, Tl, Sc, Zn, Mn, Co, Ni, Erdalkalien, Alkalien.....	5,00	128
Be^{+2}	1	Acetylaceton [K]	4,00	1:30 Ag, Cu, Pb, Sn, Pd, Pt, Se, Te, Mo, W, Nb, Ta, Al, Fe, Cr, U, Seltene Erden, Ce, Y, Ti, Zr, Th, Tl, Zn, Mn, Co, Ni, Erdalkalien, Alkalien ..	4,00	129
	2	p-Nitrobenzol-azo-orcinol [Tpp]	5,00	Mg^{+2}, Cu^{+2}, Zn^{+2}, Co^{+2}..	0,00	
				1:30 Ag^{+1}, Hg^{+1}, Pb^{+2}, Mn^{+2}, Ni^{+2}	4,00	
				1:300 Hg^{+2}, Bi, Cd, As, Sb, Sn, Au, Rh, Pd, Ir, Pt, Se, Te, Mo, W, V, Nb, Ta, Al, Fe, Cr, U, Ce^{+4}, Seltene Erden, Y, Ti, Zr, Th, Tl, Erdalkalien, Alkalien	5,00	130
	3	Alizarinbordeaux + Aethylendiamin [Tpl]	5,00	Cu, V, Ce, Seltene Erden, Y, Ti, Zr, Th, Mg.....	0,00	
				1:3 Hg^{+1}, UO_2^{+2}	3,00	
				1:100 Ag, As, Sb, Au, Rh, Ir, Mo, W, Fe, Mn, Co..	4,48	131
				1:300 Hg^{+2}, Bi, Cd, Sn, Pd, Pt, Se, Te, Nb, Ta, Al, Tl, Zn, Erdalkalien, Alkalien	5,00	

Fortsetzung der Tabelle 3.

Ion	Nr.	Reagens bzw. Reaktionsform	D_a	Störungen	D_p	Anm.
Tl^{+1}	1	Phosphormolybdänsäure + Bromwasserstoffsäure [Tpp]	5,00	Hg^{+1}, Sb^{+3}, Fe^{+2}	0,00	
				1:100 Nb, Ta, Fe^{+3}, Rb, NH_4^{+1}	3,08	
				1:300 Ag, Hg^{+2}, Cu, Pb, Bi, Cd, As, Sb^{+5}, Sn, Au, Rh, Pd, Ir, Pt, Se, Te, Mo, W, V, Al, Cr, U, Ce, Seltene Erden, Y, Ti, Zr, Th, Be, Zn, Mn, Co, Ni, Erdalkalien, Mg, Li	5,00	132
	2	Wismutnitrat + Natriumjodid [Tpl]	4,70	Se, Te	0,00	
				1:10 Ag, Au, Rh, Pd, Hg, Cu, As^{+5}, Sb^{+5}	3,48	
				1:150 Cd, As^{+3}, Sb^{+3}, Sn, Mo, W, V, Ge, Nb, Ta, Al, Fe, Cr, Ti, Zr, Be, Zn, Mn, Co, Ni, Erdalkalien, Alkalien, Pt^{+4}, Ce^{+4}	4,70	132
Tl^{+3}	3	Marsgelb + Dinitro-2-4-naphtol [Tpl]	4,52	Co	0,00	
				1:15 Hg, Pb, Sb, Sn, Te, Fe, Cr, U	3,22	
				1:300 Ag, Cu, Bi, Cd, As, Au, Pd, Pt, Se, Mo, W, Nb, Ta, Al, Ce, Seltene Erden, Y, Be, Zn, Mn, Ni, Erdalkalien, Alkalien	4,52	133
	4	o-Tolidin [Tpl]	5,00	Ag, Hg^{+1}, Cu, Sb, Au, Ir, Pt, V, Fe^{+3}, Ce^{+4}, Mn, Co, VO_4^{-3}, CrO_4^{-2}	0,00	
				Rh, Pd	4,00	
				1:100 Bi, As, Sn, Cr, U ..	4,48	134
				1:300 Hg^{+2}, Pb, Cd, Se, Te, Mo, W, Nb, Ta, Al, Fe^{+2}, Seltene Erden, Y, Ti, Zr, Th, Be, Zn, Ni, Erdalkalien, Alkalien ..	5,00	
Sc^{+3}	1	Cochenille [E]	4,70	Ag, Hg, Au, Sn, Cu, UO_2, Zr^{+4}, Ti^{+4}, F^{-1}, V	0,00	
				1:10 Pb, Cd, Nb, Ta, Al, Cr, Ce, Seltene Erden, Y, Be, Tl, Zn, Mn, Co, Ni, Erdalkalien, Alkalien ..	4,70	135

Fortsetzung der Tabelle 3.

Ion	Nr.	Reagens bzw. Reaktionsform	D_a	Störungen	D_p	Anm.
Sc^{+3}	2	Hexammino-kobaltinitrat + Natriumfluorid [K]	3,30	Seltene Erden, Th, Be ..	0,00	
				1:10 Fe, Cr, Zn, Mn, Co, Ni	3,00	136
				1:20 Al, Zr, Tl, Erdalkalien, Alkalien	3,30	
Ga^{+3}	1	Cäsiumchlorid + Kaliumhydrosulfat [K]	3,30	Al, Cr, In	0,00	
				Ag, Hg, Cu, Pb, Bi, Cd, As, Sb, Sn, Au, Rh, Pd, Ir, Pt, Se, Te, Mo, W, V, Fe, U, Ce, Y, Zr, Th, Be, Tl, Sc, Zn, Mn, Co, Ni, Erdalkalien, Alkalien	3,30	137
	2	Mangan-2-chlorid + Kaliumbromat + Kaliumferrocyanid [Tpl]	3,88	Cu, Mo, V, Cr, U, Ce^{+4}, Ti, Sc, Co, Se, Tl^{+1}....	0,00	
				Hg^{+2}, Bi, Cd, As, Sb, Sn, Rh, Pd, Ir, Pt, Te, W, Nb, Al, Seltene Erden, Y, Zr, Th, Be, Tl^{+3}, In, Zn, Mn, Ni, Erdalkalien, Alkalien	3,88	138
In^{+3}	1	Hexamethylentetramin (Urotropin) + Ammoniumrhodanid [K]	3,52	Co	0,00	
				1:10 Pb, Sn, Fe^{+3}, Sc...	3,00	
				1:100 Cu, Cd, As, W, Al, Cr, Zn, Mn, Ni, Erdalkalien, Alkalien.....	3,52	139
	2	Alizarin [Tpp]	5,70	Pb, Bi, Pd, Pt, U, Ga...	0,00	
				1:100 Cr, Al, Cu^{+2}, Cd^{+2}, Mn^{+2}, Fe^{+3}, Seltene Erden, Y, Ce, Erdalkalien	4,48	140
				1:200 Ag, Hg, Zn, Co, Ni	4,70	
				1:200 Zr, Ti, Be, Sc....	4,79	
				1:1000 As, W, Tl^{+1}, Mg..	5,70	
Zn^{+2}	1	Ammoniummerkurirhodanid + Kupfer-2-sulfat a) [Tpl], b) [K]	a) 4,00 b) 5,48	1:10 Ag, Cu, Pb, As, Sb, Tl, Mn, Co	3,48	
				1:100 Hg^{+2}, Bi, Cd, Sn, Au, Rh, Pd, Ir, Pt, Se, Te, Mo, W, V, Nb, Ta, Al, Fe, Cr, U, Seltene Erden, Ce, Y, Zr, Th, Be, Ni, Erdalkalien, Alkalien	4,00	141

Fortsetzung der Tabelle 3.

Ion	Nr.	Reagens bzw. Reaktionsform	D_a	Störungen	D_p	Anm.
Zn^{+2}	2	Ammonium-merkuri-rhodanid + Kobaltchlorid [K]	5,48	Cu	0,00	
				1:10 Mn^{+2}	3,00	
				1:100 Ag^{+1}, Hg^{+1}, Tl^{+1}, Zr^{+4}	4,30	
				1:1000 Hg^{+2}, Pb, Bi, Cd, As, Sb, Sn, Au, Rh, Pd, Pt, Se, Te, Mo, W, U, Nb, Ta, Al, Fe, Cr, V, Seltene Erden, Ce, Y, Th, Be, Co, Ni, Erdalkalien, Alkalien.....	5,48	142
	3	p-Nitrobenzol-orcinol [Tpp]	3,48	Cu, Co, Be, Mg	0,00	
				1:1 Hg^{+1}	2,30	
				1:2 Ag^{+1}	2,78	
				1:3 Ni^{+2}, Mn^{+2}.....	3,00	
				1:10 Hg^{+2}, Pb, Bi, Cd, As, Sb, Sn, Au, Rh, Pd, Ir, Pt, Se, Te, Mo, W, V, Nb, Ta, Al, Fe^{+3}, Cr^{+3}, U, Seltene Erden, Ce, Y, Ti, Zr, Th, Be, Ba, Sr, Ca, Alkalien.....	3,48	143
	4	Kaliumferricyanid + Phenetidin [Tpl]	5,00	Fe^{+3}, U, Ce^{+4}, Zr, Th, Tl^{+3}, Mn, Co, Ni, Cu, Hg, Pb, Bi, Cd, As, Sb, Sn.....	0,00	145
				1:300 Al, Cr, Seltene Erden, Ce^{+3}, Y, Be, Tl^{+1}, Erdalkalien, Alkalien ..	5,00	
Mn^{+2}	1	Kaliumpersulfat + Silbernitrat [Tpl]	5,70	Cl^{-1}, CrO_4^{-2}.....	0,00	
				1:300 Cr^{+3}, Ce^{+4}	5,00	
				1:1000 Ag, Hg, Cu, Pb, Bi, Te, Mo, W, Al, Fe, U, Seltene Erden, Ce^{+3}, Y, Ti, Zr, Th, Be, Tl, Zn, Re, Co, Ni, Erdalkalien, Alkalien	5,70	146
	2	Kaliumperjodat + p-Tetramethyldiaminodiphenylmethan [Tpp]	7,48	Au, Rh, Ir, V, Cr, Ce^{+4}...	0,00	
				1:1000 Ag	5,48	
				1:100000 Hg^{+2}, Cu, Pb, Bi, Cd, As, Sb, Sn, Pd, Pt, Se, Te, Mo, W, V, Al, Fe, U, Seltene Erden, Ce^{+3}, Y, Ti, Zr, Th, Be, Tl, Zn, Re, Ni, Co, Erdalkalien, Alkalien.....	7,48	147
				1:10000 Hg^{+1}	6,48	

Fortsetzung der Tabelle 3.

Ion	Nr.	Reagens bzw. Reaktionsform	D_a	Störungen	D_p	Anm.
Mn^{+2}	3	Kaliumnitrat + Natriumcarbonat [Platinfolie]	6,00	1:30 Cu, Co, Ni.....	4,00	
				1:100 Fe, Cr, U	4,70	
				1:1000 Pb, Cd, As, Se, Mo, W, Al, Seltene Erden, Y, Ti, Be, Zn, Re, Erdalkalien, Alkalien ..	6,00	148
	4	Cyanursäure [K]	4,52	Mg	0,00	
				1:100 Fe, Cr, U, Zn, Co, Erdalkalien, Cl^{-1}	4,00	149
				1:300 Mo, Al, Seltene Erden, Ce, Y, Ti, Be, Re, Ni	4,52	
	5	Aspirin + Wasserstoffsuperoxyd [Tpl]	5,70	Ag, Hg^{+1}, Cu, Pb, Au, V, Fe, Ti, Co, Ni	0,00	
				1:100 Sn, Cr^{+3}, U, Tl....	4,70	
				1:1000 Hg^{+2}, Bi, Cd, As, Sb, Ir, Pt, Se, Te, Mo, W, Nb, Ta, Al, CrO_4^{-2}, Seltene Erden, Y, Zr, Th, Be, Zn, Erdalkalien, Alkalien	5,70	149
MnO_4^{-1}	1	Rubidiumnitrat + Kaliumperchlorat [K]	5,00	1:1000 Cu, Sn, Al, Fe, Cr, U, Seltene Erden, Y, Ti, Zr, Be, Tl, Zn, Co, Ni, Erdalkalien, Alkalien, AsO_4^{-3}, SeO_4^{-2}, MoO_4^{-2}, WO_4^{-2}, VO_3^{-1}, CrO_4^{-2}, ReO_4^{-1}	5,00	150
	2	o-Tolidin [Tpp]	5,78	Ag^{+1}, Bi^{+3}, Au^{+3}, Ir^{+4}, Pt^{+4}, Ce^{+4}, VO_3^{-1}, CrO_4^{-2}	0,00	
				1:1000 Hg, Cu, Pb, Cd, As, Sb, Sn, Rh, Pd, Se, Te, Mo, W, Nb, Ta, Al, Fe, Cr^{+3}, U, Seltene Erden, Y, Ti, Zr, Th, Be, Tl, Zn, Re, Co, Ni, Erdalkalien, Alkalien.....	5,79	151
Re^{+3} ReO_4^{-1}	1	Zinn-2-chlorid + Natriumtellurat [Tpl]	6,30	Hg, Ag, Au, Rh, Pd, Mo^{+6}, Ti	0,00	
				1:30 Se, WO_4^{-2}	4,00	
				1:150 Cu, Ir, Pt	4,70	
				1:5000 Pb, Bi, Cd, As, Sb, Sn, Te, V, Nb, Ta, Fe, Al, Cr, U, Seltene Erden, Ce, Y, Zr, Th, Be, Tl, Zn, Mn, Co, Ni, Erdalkalien, Alkalien.....	6,30	152

Fortsetzung der Tabelle 3.

Ion	Nr.	Reagens bzw. Reaktionsform	D_a	Störungen	D_p	Anm.
Re^{+3} ReO_4^{-1}	2	Zinn-2-chlorid + Dimethylglyoxim [Tpl]	4,70	Hg, Au, Rh, Pd, Ir, Pt, Te, Mo	0,00	153
				1:3 WO_4^{-2}	3,00	
				1:20 Bi	3,70	
				1:30 Cu, V	4,00	
				1:100 Ag, Pb, Cd, As, Sb, Sn, Nb, Ta, Al, Fe, Cr, U, Seltene Erden, Y, Ti, Zr, Th, Be, Tl, Zn, Mn, Co, Ni, Erdalkalien, Alkalien	4,70	
	3	Acridinchlorid [K]	4,70	CrO_4^{-2}, MnO_4^{-1}, UO_2^{+2}..	0,00	154
				1:100 WO_4^{-2}, MoO_4^{-2}...	4,30	
				1:500 Cu, Sn, Al, Fe, Cr^{+3}, Seltene Erden, Y, Ti, Be, Zn, Mn^{+2}, Co, Ni, Erdalkalien, Alkalien ..	4,70	
Co^{+2}	1	Ammoniummerkuri rhodanid + Zink [K]	5,70	1:100 Pb, Ba, Sr, Ca, Ag, Hg, Cd, As, Sb, Sn, Os, Se, Te, Mo, W, Zn, Bi, Rh, Pt, Cr^{+3}, Ce, Zr, Au, Ir, UO_2^{+2}, V^{+5}, Fe^{+2}, Ni, Cu^{+2}	5,70	155
				1:200 Seltene Erden, Y, Ti, Be, Zn, Mn, Re, Alkalien	5,70	
	2	Rubeanwasserstoffsäure [Tpp]	6,00	Ag, Ni, Cu^{+2}	0,00	156
				1:100 Mn^{+2}	4,70	
				1:100 Fe^{+3}	5,00	
				1:100 Al, Cr, Zn, Re ...	6,00	
	3	α-Nitroso-β-Naphtol oder β-Nitroso-α-naphtol [Tpl]	5,48	Ag, Pb, Bi, V, Al, Zr, Erdalkalien, UO_2^{+2}, Ce^{+4}, Hg, Ti^{+3}, Ni^{+2}, Cu, Fe ..	0,00	157
				1:300 Cd, As, Sb, Sn, Au, Rh, Os, Ir, Pt, Se, Te, Mo, W, Cr, Seltene Erden, Ce^{+3}, Ti, Be, Th, Mn, Re, Alkalien.....	5,48	
	4	2-Nitroso-4-sulfonaphtol-1 [Tpl]	5,70	1:1 Ag, Mo, Zr, Tl, CrO_4^{-2}, Hg^{+1}, Cu, Ce^{+4}, W	0,00	159
				1:100 Hg^{+2}, Pb, Bi, Cd, As, Sb, Sn, Au, Os, Ir, Pt, Se, Te, V, Al, Cr^{+3}, U, Seltene Erden, Ce^{+3}, Ti, Th, Be, Zn, Mn, Re, Ni, Erdalkalien, Alkalien	5,70	

Fortsetzung der Tabelle 3.

Ion	Nr.	Reagens bzw. Reaktionsform	D_a	Störungen	D_p	Anm.
Co^{+2}	5	Kaliumcyanat [M]	5,00	Cu, V, Cr	0,00	
				1:200 Hg, As, Sb, Sn, Au, Rh, Pd, Os, Pt, Se, Te, Mo, W, V, Al, Fe^{+3}, Cr, U, Ti, Be, Zn, Mn, Re, Ni, Erdalkalien, Alkalien...	5,00	159
	6	Kaliumrhodanid [M]	6,00	Cu, Bi^{+3}, Sb^{+5}, Os^{+4}, Pt^{+4}, Mo^{+3}, W^{+3}, V, Cr^{+3}, UO_2^{+2}, Ce^{+4}	0,00	
				1:1000 Cd, As, Sb^{+3}, Sn, Se, Te, Al, Fe^{+2}, Seltene Erden, Ce^{+3}, Ti, Zr, Th, Be, Ga, Zn, Mn, ReO_4^{-1}, Ni, Erdalkalien, Alkalien	6,00	160
Ni^{+2}	1	o-Cyclohexadiondioxim [Tpl] [Tpp]	5,48	Pd	0,00	
				1:10 kein Element stört!		161
				1:100 Cu^{+2}	4,48	
				1:2000 Fe	5,48	
	2	Dimethylglyoxim [Tpl] [Tpp]	5,48	1:10 Cu^{+2}	3,48	
				1:100 Co^{+2}, Pd^{+2}	4,48	
				1:2000 Fe	4,48	162
				1:1000 Al^{+3}, Zn^{+2}, Mn^{+2}, CrO_4^{-2}, ReO_4^{-1}	5,48	
	3	Diphenylglyoxim α-Benzildioxim [M]	6,00	1:10 Cu	5,00	
				1:10 Co, Cr	5,70	164
				1:100 stört kein anderes Element	6,00	
	4	Diacetylmonoxim [Tpl]	5,48	Cu	0,00	
				1:100 stört kein anderes Element!		165
	5	Rubeanwasserstoffsäure [Tpp]	6,00	Ag^{+1}, Hg^{+1}, Cu^{+2}	0,00	
				1:100 Fe^{+3}	5,00	
				1:100 Pb, Bi, Cd, As, Sb, Sn, Au, Pt, Se, Te, Mo, W, V, Al, Cr, Tl, Zn, ReO_4^{-1}, Erdalkalien, Alkalien	6,00	165
	6	Ammoniummolybdat [K]	3,70	Al, Ce, Tl, Mn, Fe^{+3}....	0,00	
				ReO_4^{-1}, Co	3,70	166

Fortsetzung der Tabelle 3.

Ion	Nr.	Reagens bzw. Reaktionsform	D_a	Störungen	D_p	Anm.
Ba^{+2}	1	Kaliumchromat a) [K], b) [Tpl]	a) 5,78 b) 4,30	Ag, Hg, Pb, Bi, Tl	0,00	174
				1:100 Ca, Sr, Mg	5,70	
	2	Kaliumpermanganat + Schwefelsäure [Sp]	3,70	Pb	0,00	175
				1:100 Ca, Sr, Mg	1,80	
				1:10 Ca, Sr, Mg	3,70	
	3	Ammoniumsilicofluorid [K]	3,78	Zr^{+4}, Mo, Al, Mn, W ...	0,00	176
				1:100 Ca, Sr, Mg	3,00	
				1:10 Ca, Sr, Mg	3,48	
				Pt	3,78	
Sr^{+2}	1	Kupfernitrat + Kaliumnitrit [K]	4,00	Pb^{+2}, Au, Pd, Se, Te, Mo, W, V, Ca, Ba.....	0,00	177
				1:100 Mg	4,00	
	2	Salpetersäure [K]	4,08	Mo, W, Nb, Pb^{+2}, Ba ..	0,00	178
				1:100 Ca, Mg	4,00	
Ca^{+2}	1	Schwefelsäure [K]	5,48	Ce, La, Th, Sc, Fe^{+3}, Cr^{+3}	0,00	178
				1:100 Sr, Ba	0,00	
				1:100 Mg	3,78	
				1:10 Sr, Ba	4,00	
				1:1 Sr, Ba	4,70	
				1:10 Mg	4,90	
				1:1 Mg	5,48	
	2	Lorentin, 7-Jodo-8-hydroxychinolinsulfosäure [K]	4,95	Ag, Hg, Pb, Sb, Sn, Fe, Zr, Cu, Ni, Sr, Ba, Cd, Zn, Mn, Co.....	0,00	179
				1:100 Mg	3,70	
				1:10 Mg	4,30	
				NH_4^{+1}.....	4,95	
Mg^{+2}	1	Magneson, p-Nitrobenzol-azoresorcinol [Tpl]	4,60	Ni, Co, Cd.....	0,00	180
				1:100 Ca, Ba, Sr.....	4,60	
	2	Titangelb [E]	6,00	Ag, Hg, Cu, Cd, Mn, Co, Ni, Bi, Fe, Cr, U	0,00	182
				1:100 Ba, Sr, Ca.....	5,30	
	3	Kaliumhypojodit [E]	4,18	Hg, Bi, Fe^{+3}, Mn, Co, Ni, Al^{+3}, NH_4^{+1}, Pb, Cd, V, U, Ce, La	0,00	183
				1:100 Ba.....	3,30	
				1:100 Sr	3,90	
				1:100 Ca	4,15	

Fortsetzung der Tabelle 3.

Ion	Nr.	Reagens bzw. Reaktionsform	D_a	Störungen	D_p	Anm.
Li^{+1}	1	Ammoniumcarbonat [K]	4,00	Ca, Sr, Ba, Mg	0,00	186
				1:10 Na	3,48	
				1:10 K	3,78	
				Rb, Cs	4,00	
	2	Natriumbiphosphat [E]	5,30	1:1000 NH_4	4,08	186
				1:1000 K	4,26	
				Na, Rb, Cs	5,30	
	3	Komplexes Eisenperjodat [M]	5,18	1:500 K	4,68	187
				1:500 Na	5,08	
				1:15000 Rb	5,18	
				1:17500 Cs	5,18	
Na^{+1}	1	Uranylacetat [K]	5,00	Ag, Li, Rb, Cs, Mineralsäuren	0,00	188
				1:90 NH_4	4,18	
				1:1300 K	4,30	
	2	Magnesiumuranylacetat [K]	5,00	Li, Rb, Cs, Hg, Ag, Sb, PO_4^{-3}, AsO_4^{-3}, SiF_6^{-2}, $Fe(CN_6)^{-4}$, $C_2O_4^{-2}$	0,00	189
				1:100 K	0,00	
				Ba, Ca, Sr, NH_4	5,00	
	3	Zinkuranylacetat [K]	6,30	Li, Rb, Cs, nur in sehr großen Mengen	0,00	189
				1:130 K	5,08	
				NH_4	6,30	
	4	Wismutnitrat + Kaliumnitrit + Cäsiumnitrat [K]	4,00	Ag, Co, Ni	0,00	190
				1:10 Li, Rb, Cs, NH_4	0,00	
				K	4,00	
K^{+1}	1	Natriumkobaltinitrit [K]	5,18	Li, Rb, Cs, NH_4, NO_3^{-1} ..	0,00	191
				Na	5,18	
	2	Natriumkobaltinitrit + Alkohol [K]	6,00	1:1 Li	4,30	191
				Na, Rb, Cs, NH_4	6,00	
	3	Platinchlorwasserstoffsäure [K]	3,28	NH_4, Tl, Rb, Cs, HJ, SO_4^{-2}, NO_3^{-1}, Amine, Alkaloide	0,00	192
				1:15 Na	2,70	
				Li	3,28	

Fortsetzung der Tabelle 3.

Ion	Nr.	Reagens bzw. Reaktionsform	D_a	Störungen	D_p	Anm.
K^{+1}	4	Bleiacetat – Kupferacetat + Natriumnitrit [K]	4,89	Tl, Rb, Cs, NH_4	0,00	
				1:75 Na	0,00	
				Li	4,89	192
	5	Dipikrylamin a) [Tpp], b) [K]	a) 4,00 b) 5,70	Hg^{+2}, Pb, Zr, Be, Tl, Rb, Cs, NH_4	0,00	193
				Mg, Li, Na	4,00	
	6	Natriumkobalt-Bleinitrit [K]	4,88	Erdalkalien, NH_4	0,00	
				Li, Rb, Na, Cs	4,88	194
Rb^{+1}	1	Silicomolybdänsäure [K]	6,00	Cs, NH_4	0,00	
				Ag, Hg^{+1}, Tl, Ba, Ca, Mg, Li, Na	6,00	195
	2	Goldbromid + Silberbromid [K]	5,00	Cs, Sb, Sn, Ru, Rh, Pt ..	0,00	
				1:100 Na	3,30	
				1:1300 K	4,30	196
				As, Ba, Ca, Mg, Li, Br, SO_4^{-2}	5,00	
	3	Dipikrylamin [K]	6,00	K, Hg^{+2}, Cu, Pb, Bi, V, Al, Fe, Cr, Ti, Zr, Th, Be, Tl, Co, Ni, Cs, NH_4	0,00	196
				Na	6,00	
Cs^{+1}	1	Silicowolframsäure [K]	5,70	Rb, NH_4	0,00	
				Li, K, Na	5,70	197
	2	Silicomolybdänsäure [K]	6,30	Tl, Rb	0,00	
				Ag, Hg^{+1}, Ba, Ca, Sr, Mg, Li, Na, K	6,30	198
	3	Kaliumwismutjodid [Tpp]	4,00	Tl	0,00	
				1:10 Na, K	0,00	199
				Rb	4,00	
	4	Kaliumwismutjodid [K]	5,70	K in sehr großen Mengen	0,00	
				Na	5,70	199
	5	Goldbromid + Platinbromid [Tpp]	4,60	Rb, NH_4	0,00	
				1:100 Na	3,70	199
				1:1000 K	3,78	
				Erdalkalien, Li	4,60	
	6	Kaliumferricyanid + Bleiacetat [K]	5,40	Alkalien	5,40	200

Fortsetzung der Tabelle 3.

Ion	Nr.	Reagens bzw. Reaktionsform	D_a	Störungen	D_p	Anm.
Cs^{+1}	7	Silberjodid + Natriumjodid [K]	6,00	Rb 1:100 Na 1:10 K	0,00 3,30 4,00	201
	8	Bleiacetat + Kaliumjodid [K]	5,00	NH_4 1:10 K 1:10 Li, Na, Rb	0,00 3,30 4,30	201
NH_4^{+1}	1	Silbernitrat + Formaldehyd [Gaskammer]	6,00	Amine Alkalien	0,00 6,00	202
	2	Quecksilberchlorid [Gaskammer]	4,00	Amine Alkalien	0,00 4,00	203
	3	Kaliumquecksilberjodid [Gaskammer]	5,70	Hg, Ca, Mg, SO_4^{-2}, S^{-2}, Amine Li, Na, K, Rb, Cs	0,00 5,70	203
	4	Platinchlorwasserstoffsäure [K]	3,70	Flüchtige Amine 1:100 Na	0,00 3,30	204
	5	Mangansulfat + Silbernitrat + Benzidin [Gaskammer]	7,00	Flüchtige Amine 1:100 K 1:1000 Na Li, Rb, Cs	0,00 4,70 5,00 7,00	205
	6	p-Nitrodiazobenzolchlorid [Tpl]	6,00	Amine, oxydierende Substanzen 1:1000 Na, K	0,00 5,30	206
	7	Tournesol [Gaskammer]	5,70	Amine 1:100 K 1:1000 Na Li, Rb, Cs	0,00 4,70 4,70 5,70	207

Tabelle 4.

Ion	Nr.	Reagens bzw. Reaktionsform	D_a	Störungen	D_p	Anm.
F^{-1}	1	Siliciumdioxyd + Schwefelsäure + Natriumchlorid [K]	4,00	BO_3^{-3} 1:100 Cl^{-1}, ClO^{-1}, ClO_3^{-1}, Br^{-1}, BrO^{-1}, BrO_3^{-1}, J^{-1}, JO_3^{-1}, JO_4^{-1}, SO_4^{-2}, PO_4^{-3}	0,00 4,00	213

Fortsetzung der Tabelle 4.

Ion	Nr.	Reagens bzw. Reaktionsform	D_a	Störungen	D_p	Anm.
F^{-1}	2	Alizarin S + Zirkonylchlorid [Tpp]	4,00	ClO^{-1}, BrO^{-1}, $Fe(CN)_6^{-3}$, PO_4^{-3}, $C_2O_4^{-2}$, $S_2O_3^{-2}$, SO_4^{-2}, NO_3^{-1}	0,00	214
				1:100 Cl^{-1}, ClO_3^{-1}, ClO_4^{-1}, Br^{-1}, BrO_3^{-1}, J^{-1}, JO_4^{-1}, JO_3^{-3}	4,00	
	3	wie oben [M]	5,00	wie oben		214
Cl^{-1}	1	Kaliumdichromat + Schwefelsäure + Diphenylcarbazid [M] oder [Tpl]	4,00	F^{-1}, NO_2^{-1}, NO_3^{-1}.....	0,00	
				1:100 ClO_3^{-1}, ClO_4^{-1}, Br^{-1}, BrO_3^{-1}, J^{-1}, JO_3^{-1}, JO_4^{-1}	4,00	215
	2	Thalliumnitrat [K]	5,00	Br^{-1}, J^{-1}, JO_3^{-1}, $S_2O_3^{-2}$	0,00	
				1:10 Br^{-1}, JO_4^{-1}.....	4,00	216
				1:100 F^{-1}, ClO_3^{-1}, ClO_4^{-1}	5,00	
J^{-1}	1	Quecksilber-2-nitratammonium [M]	4,00 bis 5,00	Cl^{-1}, S^{-2}, SiO_3^{-2}, CN^{-1}, $HClO_2^{-1}$, CH_3COO^{-1}, BrO^{-1}, N_3^{-1}, CNS^{-1},		218
				$Fe(CN)_6^{-3}$, $Fe(CN)_6^{-4}$...	0,00	
	2	Palladium-2-chlorid [Tpp]	4,70	ClO^{-1}, BrO^{-1}, S^{-2}, CN^{-1}, CNS^{-1}	0,00	
				1:10 N_3^{-1}, $Fe(CN)_6^{-3}$, $Fe(CN)_6^{-4}$	0,00	219
				1:100 F^{-1}, Cl^{-1}, ClO_3^{-1}, ClO_4^{-1}, Br^{-1}, BrO_3^{-1}, JO_3^{-1}, JO_4^{-1}.....	4,70	
	3	Trisulfatocer-4-ammonium + Natriumarsenit [Tpl]	7,00	F^{-1}, $S_2O_3^{-2}$, N_3^{-1}, NO_2^{-1}, CNS^{-1}, $C_2O_4^{-2}$, $Fe(CN)_6^{-3}$, $Fe(CN)_6^{-4}$, SO_4^{-2}, J^{-1}, JO_3^{-1}, Cu^{+2}, Fe^{+3}, UO_2^{+2}, Co^{+2}, Ni^{+2} und andere gefärbte Ionen	0,00	219
				1:100 Cl^{-1}, ClO^{-1}, ClO_3^{-1}, ClO_4^{-1}, Br^{-1}, BrO^{-1}, BrO_3^{-1}	7,00	
Cl_2	1	Anilin + o-Toluidin [Tpp]	5,00	1:1 Br_2, J_2	0,00	221
ClO^{-1}	1	Anilin + Phenol [M]	4,48	S^{-2}, $S_2O_3^{-2}$, CNS^{-1}, $Fe(CN)_6^{-3}$ $S_2O_8^{-2}$.....	0,00	
				1:100 F^{-1}, Cl^{-1}, ClO_3^{-1}, ClO_4^{-1}, Br^{-1}, BrO^{-1}, J^{-1}, JO_3^{-1}, JO_4^{-1}.....	4,48	222

Fortsetzung der Tabelle 4.

Ion	Nr.	Reagens bzw. Reaktionsform	D_a	Störungen	D_p	Anm.
Br^{-1}	1	m-Phenylendiamin [K]	4,00	CN^{-1}	0,00	223
				Andere Halogene, S^{-2}, $S_2O_3^{-2}$, CNS^{-1}	4,00	
Br_2	1	Fluoreszein [Tpp]	5,00	S^{-2}, $S_2O_3^{-2}$, Cl^{-1}, CNS^{-1}, 1:100 F^{-1}, Cl^{-1}, ClO_3^{-1}, ClO_4^{-1}, BrO_3^{-1}, JO_3^{-1}, JO_4^{-1}	0,00 4,00	224
J_2	1	Amidon [Tpl] oder [M]	5,00	Br_2, J_2, in großen Mengen CN^{-1}	0,00	225
ClO_3^{-1}	1	Mangansulfat + Phosphorsäure + Diphenylcarbazid [Mikrotiegel]	4,00	ClO^{-1}, BrO_3^{-1}, JO_3^{-1}, JO_4^{-1}, $S_2O_8^{-2}$, NO_2^{-1}, $Fe(CN)_6^{-3}$, $Fe(CN)_6^{-4}$...	0,00	226
				1:100 F^{-1}, Cl^{-1}, ClO_4^{-1}, Br^{-1}, BrO^{-1}, J^{-1}	4,00	
ClO_4^{-1}	1	Methylenblau [K]	5,00	ClO^{-1}, ClO_3^{-1}, Br^{-1}, J^{-1}, S^{-2}, $S_2O_8^{-2}$, N_3^{-1}, NO_2^{-1}, NO_3^{-1}	0,00	227
	2	Methylenblau + Zinksulfat + Natriumnitrat [M]	3,30	$S_2O_8^{-2}$ ..... Ansonsten spezifisch	0,00	228
JO_4^{-1}	1	Mangan-2-chlorid + p-Tetramethyldiaminophenylmethan [Tpl]	5,00	Nicht sehr spezifisch		230
S^{-2}	1	Nitroprussidnatrium [Tpl]	4,70	Sehr spezifisch 1:100 SO_3^{-2}, $S_2O_3^{-2}$, SO_4^{-2}	4,70	231
	2	Kaliumantimonyltartrat [Tpp]	4,00	Sehr spezifisch		232
	3	Natriumazid + Jod [K] oder [Tpl]	5,00	TeO_3^{-2}, SeO_3^{-2} ..... Sonst spezifisch	0,00	232
SO_3^{-2}	1	Malachitgrün [Tpl]	5,00	S^{-2}, ClO^{-1}, CN^{-1}, CNO^{-1}, $C_2O_4^{-2}$, ClO_4^{-1}, JO_3^{-1}, JO_4^{-1}, CNS^{-1}, Formiate, Tartrate	0,00	233
				1:100 SO_4^{-2}, $S_2O_3^{-2}$.....	4,00	

Fortsetzung der Tabelle 4.

Ion	Nr.	Reagens bzw. Reaktionsform	D_a	Störungen	D_p	Anm.
SO_3^{-2}	2	Nickelhydroxyd + Benzidin [M] oder [Tpp]	4,70	$S_2O_3^{-2}$, S^{-2}	0,00	234
				1:100 SO_4^{-2}, $S_2O_8^{-2}$.....	4,70	
$S_2O_3^{-2}$	1	Natriumazid + Jod [K] oder [Tpl]		Identisch mit S^{-2} Nr. 3		232
	2	Nickelhydroxyd + Benzidin		Wie bei SO_3^{-2} Nr. 2		235
SO_4^{-2}	1	Kaliumpermanganat + Bariumchlorid + Wasserstoffsuperoxyd [Sp]	4,30	ClO ^{1}, CN^{-1}, CNO^{-1}, CNS^{-1}, $Fe(CN)_6^{-3}$, $Fe(CN)_6^{-4}$	0,00	236
				1:100 S^{-2}, SO_3^{-2}, $S_2O_3^{-2}$	4,30	
N_3^{-1}	1	Eisen-3-chlorid [M]	5,00	CNS^{-1}, J^{-1}, $Fe(CN)_6^{-3}$, $Fe(CN)_6^{-4}$	0,00	238
NO_2^{-1}	1	Naphtylamin + p-Sulfanilsäure [Tpl]	6,70	1:100 NO_3^{-1} ..... Sehr spezifisch	6,70	239
	2	Indol [M]	6,00	1:100 NO_3^{-1} ..... Sehr spezifisch	6,00	240
PO_4^{-3}	1	Ammoniummolybdat + Chininsulfat [M]	5,70	S^{-2}, $S_2O_3^{-2}$, $Fe(CN)_6^{-4}$...	0,00	241
SO_3^{-3}	1	Bromthymolblau + d-Mannitol [M]	4,70	Spezifisch		242
SiO_3^{-2}	1	Molybdänsäure + Zinn-2-chlorid [Mikrotiegel]	4,00	BO_3^{-3}	0,00	244
	2	Natriumchlorid [K]	4,70	BO_3^{-3} ..... Spezifisch	0,00	244
CN^{-1}	1	Alloxan + Ammoniak [K]	3,70	BO_3^{-3}, PO_4^{-3}	0,00	246
				1:10 CN^{-1}, CNS^{-1}, $Fe(CN)_6^{-3}$, $Fe(CN)_6^{-4}$ ..	3,30	
	2	Kupferacetat + Benzidinacetat [Tpp] oder [M]	4,30	Br_2, Cl_2 ..... Sonst spezifisch	0,00	247
CNS^{-1}	1	Eisen-3-chlorid + Salzsäure [M]	5,00	J^{-1}, N_3^{-1}	0,00	248
				$Fe(CN)_6^{-3}$, $Fe(CN)_6^{-4}$ ...	4,30	

Fortsetzung der Tabelle 4.

Ion	Nr.	Reagens bzw. Reaktionsform	D_a	Störungen	D_p	Anm.
$Fe(CN)_6^{-4}$	1	Eisen-3-chlorid [M]	4,70	ClO^{-1}, J^{-1}, S^{-2}	0,00	249
				CNS^{-1}	3,70	
				1:100 $Fe(CN)_6^{-3}$	4,00	
				1:100 CN^{-1}	4,30	
	2	Luteokobaltinitrat [K]	4,00	F^{-1}, ClO_3^{-1}, JO_4^{-1}, S^{-2}, Cl^{-1}	0,00	249
				1:50 CNS^{-1}	3,70	
$Fe(CN)_6^{-3}$	1	Benzidinacetat [Tpl]	4,30	Große Zahl von oxydierenden Substanzen	0,00	250
				1:100 CN^{-1}	3,70	
				1:100 $Fe(CN)_6^{-4}$	4,00	
	2	Luteokobaltinitrat [K]	4,00	Cl^{-1}, S^{-2}	0,00	251
				1:100 CNS^{-1}	3,70	
				CN^{-1}, $Fe(CN)_6^{-4}$	4,00	
$HCOO^{-1}$	1	Methylenblau + Natriumhydrosulfit [M]	4,70	F^{-1}, ClO_3^{-1}, BrO_3^{-1}, ClO_4^{-1}, N_3^{-1}, NO_2^{-1}, S^{-2}, CN^{-1}, J^{-1}, JO_4^{-1}, $Fe(CN)_6^{-3}$, $Fe(CN)_6^{-4}$, SO_3^{-2}	0,00	251
				1:50 CH_3COO^{-1}, $C_2O_4^{-2}$, Tatrate.....	3.70	
				1:1 „	4,00	
CH_3COO^{-1}	1	Lanthannitrat + Jod [Tpl]	3,30	Propionsäure	0,00	252
$C_2O_4^{-2}$	1	Magnesium + 2,7-Dihydronaphtalin [M]	4,70			253

Zusammenfassung.

Es wird eine vereinfachte, nur eine positive Zahl benutzende Schreibweise zur Charakterisierung der Empfindlichkeit mikroanalytischer Reaktionen empfohlen. In zwei Tabellen werden erstmalig die Empfindlichkeiten und die Störungen aller von der Union Internationale de Chimie in dem von *P. E. Wenger* und *R. Duckert* herausgegebenen Deuxième Rapport empfohlenen Reaktionen zum Nachweis der Kationen und Anionen zusammengefaßt. (Der Verfasser dankt Frl. Dr. *Hilde Skrube* für die wertvolle Unterstützung.)

Summary.

A simplified method of indicating the sensitivity of micronanalytical reactions, which employs only a positive number, is recommended. For the first time, the sensitivities and interferences of all the reactions recommended for the detection of cations and anions included in the Deuxième Rapport by *P. E. Wenger* and *R. Duckert* and published by the Union internationale de chimie are assembled in two tables.

Résumé.

On recommande un mode simple de notation n'utilisant qu'un nombre positif, pour caractériser la sensibilité des réactions microanalytiques. On a réuni, pour la première fois dans deux tableaux, les sensibilités et les interférences de toutes les réactions recommandées dans le 2ème Rapport de *P. E. Wenger* et *R. Duckert*, pour la recherche des cations et des anions.

Literaturverzeichnis.

[1] *F. Feigl*, Mikrochem. **1**, 4 (1923).
[2] *F. L. Hahn*, Mikrochem. **8**, 75 (1930).
[3] *K. Heller*, Mikrochem. **8**, 141 (1930).
[4] *N. A. Schoorl*, Z. analyt. Chem. **46**, 658 (1907).
[5] *P. E. Wenger*, und *R. Duckert*, Réactifs pour l'Analyse Minérale, Deuxième Rapport, 1945, Wepf & Cie., Basel.
[6] *A. Schleicher*, Z. analyt. Chem. **121**, 86, 183, 187 (1941).
[7] *F. Feigl*, Qualitative Analyse by Spot Tests. Elsevier Publishing Co., N. Y. 1947.
[8] *J. Gillis*, „Influence des Ions Étrangers sur la Sensibilité des Réactions". Extrait du „Bulletin de la Société de chimie de France". 19. Okt. 1945.
[9] *H. Flaschka*, Analyt. Chim. Acta, **3**, 629 (1949).
[10] *H. Malissa*, Analyt. Chim. Acta **4**, 1 (1950).
[11] *G. Gorbach*, Mikrochem. **31**, 317 (1944).
[12] *F. Feigl*, „Chemistry of Specific, Selective and Sensitive Reactions". Academic Press Inc. Publishers, N. Y. 1949.

Aus dem Institut für Mikrochemie und Geochemie der Technischen Hochschule Graz.

Praktische Anwendung der Mikromethoden in der Gemäldeuntersuchung.

Von

H. Malissa und **H. Spitzy.**

(Eingelangt am 19. April 1950.)

Als interessantes Beispiel der praktischen mikrochemischen Gemäldeuntersuchung soll im nachfolgenden über einige Untersuchungen an in der Freskomalerei verwendeten anorganischen Farbstoffen berichtet werden.

Durch den Einfluß von über zwei Jahrhunderten hat die im Jahre 1740/42 von *J. Mayer* al secco aufgetragene Freskomalerei an dem als kunst- und kulturhistorisch wertvoll bezeichneten, sogenannten „Gemalten Haus" zu Graz wesentliche Schäden erlitten, die dazu führten, daß das Kunstwerk im Jahre 1929 einer eingehenden Restaurierung zugeführt werden mußte. Diese Restaurierungsarbeiten waren derart ausgeführt worden, daß schon nach nicht ganz zwanzig Jahren eine neuerliche Restaurierung notwendig war, wollte man die Freskomalerei erhalten. Eine Untersuchung an Ort und Stelle ergab, daß die Malereien nicht infolge einer darüberliegenden Staub- und Schmutzschichte blind geworden, sondern daß die Farben selbst zugrunde gegangen waren: Allerdings die Farben des Restaurators von 1929, nicht die des Malers *J. Mayer* von 1740/42!

Zur Aufklärung dieser und nachstehend angeführter Fragen wurden die Verfasser herangezogen:

1. Welche Farben hat *J. Mayer* (1740/42) verwendet?

2. Wurde bei der Restaurierung 1929 an verschiedenen Stellen Zement als Verputz angewandt und welche Zusammensetzung hatten die an diesen Stellen befindlichen Farben?

3. Welche Zusammensetzung hatten die Farben der Restaurierung von 1949?

4. Welche Zusammensetzung hatte der zirka 14 Tage nach Vollendung der Restaurierung 1949 an einer Stelle aufgetretene streifenförmige weiße Schleier?

Nach eingehenden Untersuchungen an der Malerei selbst ergab sich die Gelegenheit, nicht nur von den noch vorhandenen Originalfarben, sondern auch von den Farben der beiden Restauratoren einschließlich des verwendeten Putzgrundes Proben zu nehmen, ohne das Kunstwerk weiter beschädigen zu müssen.

ad 1.

Von den Originalfarben (1740/42) wurden Untersuchungen an einer roten, grünen und braunen Farbe nach den von *H. Malissa*[1] gegebenen Richtlinien durchgeführt. Dabei ergab sich folgendes Bild:

Bezeichnung	Gefundene Ionen	Farbe
I, rot	Fe, Ca, Co_2 (SiO_2, Al)	roter Ocker
II, grün	Fe, SiO_2 (Al, Ca, CO_2)	Grünerde
III, braun	Fe, Ca, CO_2 (SiO_2, Al)	brauner Ocker

Das mikroskopische Bild dieser drei Farben zeigte auch im mitgenommenen Putzmörtel eine geringe Menge von SiO_2.

ad 2.

Nicht nur die qualitative mikrochemische Analyse, sondern auch die spektralanalytische Untersuchung* der Farben von der Restaurierung 1929 ergaben sowohl für den roten Farbstoff (Farbe IV) als auch für den braunen Farbstoff (Farbe V), daß sie einwandfrei den Ockerfarben zugeordnet werden müssen.

Schon die mikroskopische Durchmusterung dieser Farben und des dazugehörigen Putzgrundes ergab einen um zirka 60% höheren Gehalt an SiO_2, ebenso zeigte die qualitative Carbonatuntersuchung gegenüber dem Originalputz (1740) eine auffallend geringe CO_2-Entwicklung. Unter Berücksichtigung der an Ort und Stelle vorgenommenen Härteuntersuchungen, sowie des Bildes der chemischen Untersuchungen als auch der auffallenden Blässe des roten Farbtones (gelbe Eisensalzbildung) konnte mit größter Wahrscheinlichkeit gesagt werden, daß entgegen dem maltechnisch üblichen Mörtelputz Zement einen wesentlichen Bestandteil des Putzgrundes darstellte.

ad 3.

Von der Restaurierung 1949 wurden nachstehende Farben untersucht: Ultramarin, Grünerde, Persisch Rot, Caput mortuum.

---

* Für die Ausführung der Spektralaufnahme danken wir Herrn Dipl. Ing. *F. Pohl.*

Die mikrochemische Analyse ergab folgendes Bild:

Bezeichnung	Gefundene Ionen	Farbe
VI, blau	Al, S, SiO_2	Ultramarin
VII, grün	Cr, (Fe)	Viridian
VIII, rot	Fe, (CO_2)	Persisch Rot, bzw. roter Ocker
IX, rot	Fe, (Al)	Fe_2O_3, Caput mortuum

Hier zeigte sich, daß die Farbe VII entgegen den Angaben des Restaurators, es handle sich um reine „Grünerde", fast reines Chromoxyd darstellte und somit eine grüne Chromoxyd-Farbe sein mußte. Auch wurde Eisen in so geringen Mengen gefunden, daß es als farbtragender Körper nicht in Betracht kommen konnte.

ad 4.

An einer Stelle der Freskomalerei war in so kurzer Zeit ein schleierartiger weißer Streifen aufgetreten, daß von einem generellen „Blühen" des Kalkes nicht gesprochen werden konnte. Die chemische Zusammensetzung dieses Schleiers stand zur Frage.

Nach vorsichtiger Probenahme wurde die geringe Menge mit Salzsäure (1 : 1) gelöst, wobei sich eine heftige Gasentwicklung zeigte, die auch sofort zur Entfärbung des gepufferten Phenolphtalein-Tropfens führte. (CO_2) *H. Malissa* l. c.

In der Lösung konnte mit dem zwar ziemlich spezifischen, aber wenig empfindlichen Ammonferrocyanidnachweis nach *F. Feigl*[2] Calcium in großen Mengen nachgewiesen werden.

Die Prüfung auf Sulfat-Ion erfolgte gleichfalls nach *F. Feigl* l. c., S. 238, mit Bariumchlorid und Kaliumpermanganat und war negativ.

Es handelte sich demnach um reines $CaCO_3$, welches wahrscheinlich als Kalkwasser auf die neu restaurierte Fläche gekommen war und nach Verdunsten des Wassers zurückblieb. Wie sich später herausstellte, hatte sich dieser Sachverhalt durch Unachtsamkeit ergeben.

Die Verfasser danken dem Landeskonservator für Steiermark, Priv.-Doz. Dr. *Frodl*, sowie Frl. *I. Sattmann* und Herrn *E. Hengge* für die Unterstützung bei den Untersuchungen.

Zusammenfassung.

Es wird über die mikroanalytische Untersuchung einer kulturhistorisch bedeutsamen Freskomalerei aus den Jahren 1740/42 sowie der daran im Jahre 1929 und 1949 vorgenommenen Restaurierungen berichtet. Diese Untersuchungen dienten zur eindeutigen Klärung neuerdings aufgetretener Schäden an dem Gemälde.

Summary.

A report is given of the microchemical examination of an important cultural historical fresco painting from the years 1740/42, and also of the restorations made on it in 1929 and 1949. These studies served to clear up definitely some damage that recently appeared on the painting.

Résumé.

Compte rendu des expériences microanalytiques effectuées sur une peinture de fresque d'intérêt culturel et historique, datant de 1740/42 ainsi que sur les travaux de restauration entrepris sur elle en 1929 et 1949. Ces recherches servent à expliquer sans équivoque les dommages causés récemment aux tableaux.

Literatur.

[1] *H. Malissa*, Mikrochem. **35**, 34 (1950).

[2] *F. Feigl*, Qualitative Analysis by Spot Tests (1947). New York: Elsevier Publishing Co. S. 169.

Aus dem Entwicklungslaboratorium der Firma A. Zankl Söhne, Farben- und Lackwerke, Graz-Gösting und dem Institut für Mikro- und Geochemie der Technischen Hochschule Graz.

Die maßanalytische Bestimmung von Calcium mit Cerisulfat.

Von

H. Flaschka und **H. Spitzy.**

(Eingelangt am 19. April 1950.)

Es wurde seinerzeit von den Verfassern[1] gezeigt, daß das Calcium als $CaK_2[Fe(CN)_6]$ oder $Ca(NH_4)_2[Fe(CN)_6]$ mikrogravimetrisch und mikrotitrimetrisch bestimmt werden kann. Vergleicht man die in der zitierten Arbeit angeführten Beleganalysen der beiden Bestimmungsarten, so kommt man zu dem Schluß, daß die verhältnismäßig bedeutende Fehlerbreite der maßanalytischen Ergebnisse nur aus der größeren Ungenauigkeit der Titration des Cyanoferrat(II)-Ions mit Permanganat herrühren kann. Die Niederschläge können bei der ausgeprägten Schwerlöslichkeit in 50%igem Alkohol (Grenzkonzentration nach *F. Feigl* und *F. Pavelka*[2] 1 : 1,000.000) mit dieser Waschflüssigkeit unschwer so lange gewaschen werden, daß mit Sicherheit kein überschüssiges Fällungsmittel mehr in ihnen enthalten ist; man hat nicht zu befürchten, daß Probenmaterial hiebei in nennenswerter Weise verlorengeht. Diese Unempfindlichkeit gegenüber dem Waschen wurde neben dem Wegfallen längeren Stehens als ein Hauptvorteil der neuen Methode empfunden, wenn man sie mit der sonst meist angewandten Oxalatfällung vergleicht. Dieser gegenüber hat sie jedoch den Nachteil, daß Magnesium aus der Lösung entfernt werden muß und daß der Umrechnungsfaktor doppelt so groß ist. Dies könnte jedoch durch Verwendung entsprechend schwächerer Permanganatlösung ausgeglichen werden. Nun ist aber dem Gebrauch von stark verdünnten Permanganatlösungen aus bekannten Gründen eine Grenze gesetzt und überdies wird die Schwierigkeit der Endpunktserkennung auch bei Gebrauch von „Setopaline" als Indikator nicht ganz ausgeschaltet.

Es schien daher aussichtsreich, zu einem anderen Titrationsmittel überzugehen, und zwar zum Cerisulfat. Die hinsichtlich einer Steigerung der Analysengenauigkeit gehegten Erwartungen wurden voll erfüllt.

Die Mikrotitration von Cyanoferrat(II) mit Cerisulfat.

Zuerst wurde an reinen Lösungen von Kaliumferrocyanid die erreichbare Genauigkeit der zugrunde liegenden Titration an sich untersucht. Eine n/100-Kaliumferrocyanidlösung wurde durch Einwaage eines Analysenpräparates dieser Verbindung und Auffüllen auf ein bestimmtes Volumen hergestellt. Die n 1000-Lösung wurde durch Verdünnen der n/100-Stammlösung erhalten.

Der Titer der Cerisulfatlösungen (n/10, n/100 und n/1000) wurde gegen eingewogenes Kaliumferrocyanid gestellt und stimmte mit den aus jodometrischer Titration erhaltenen Werten voll überein.

Es wurde mit n/10-Lösung (a) aus der hahnlosen Mikrobürette nach *G. Gorbach*[3] und mit n/100- (b) sowie n/1000- (c) Lösung aus einer 10-ml-Bürette ($^1/_{50}$-Teilung) titriert. Als Indikator diente $^1/_{400}$-molare Lösung von „Ferroin". Indikatormenge war bei a und c je 1 Tropfen, bei b 3 Tropfen. Der Farbumschlag von Goldorange auf Gelblichgrün ist auch in stark verdünnten Lösungen sehr gut erkennbar. Folgende Indikatorkorrekturen wurden ermittelt:

für a) 0,0016 ml auf 1 Tropfen,
b) 0,05 „ „ 3 „ ,
c) 0,16 „ „ 1 „ .

Einige der erhaltenen Werte sind in den Tabellen 1 bis 3 zusammengestellt.

Tabelle 1. Titration von n/100 Kaliumcyanoferrat-(II) mit n/10 Cerisulfat.

Gegeben: ml n/100 $K_4[Fe(CN)_6]$	Verbrauch: ml n/10 $Ce(SO_4)_2$	Differenz in μl n/10
0,099	0,0099	± 0,0
0,495	0,0490	— 0,5
0,989	0,0990	+ 0,1

Tabelle 2. Titration von n/100 Kaliumcyanoferrat-(II) mit n/100 Cerisulfat.

Gegeben: ml n/100 $K_4[Fe(CN)_6]$	Verbrauch: ml n/100 $Ce(SO_4)_2$	Differenz in ml
0,99	0,99	± 0,00
2,97	2,97	± 0,00
5,06	5,09	+ 0,03
7,41	7,42	+ 0,01
8,44	8,41	— 0,03

Tabelle 3. Titration von n/1000 Kaliumcyanoferrat(II) mit n/1000 Cerisulfat.

Gegeben: ml n/1000 $K_4[Fe(CN)_6]$	Verbrauch: ml n/1000 $Ce(SO_4)_2$	Differenz in ml
0,99	0,99	± 0,00
2,45	2,47	+ 0,02
4,15	4,15	± 0,00
8,58	8,58	± 0,00
10,25	10,23	— 0,02

Die Bestimmung des Calciums.

Calciumkarbonat p. a. wurde eingewogen, in Salzsäure gelöst und mit Wasser verdünnt, so daß im Milliliter 5,00 mg Calcium enthalten waren. Die Überprüfung des Titers erfolgte makrochemisch durch Oxalat-Fällung (Auswaage als Calciumkarbonat). Diese Lösung wurde für die Mikrobestimmungen mit Wasser 1 : 10 verdünnt.

Fällungsvorschrift. Die schwach saure Probelösung wird reichlich mit festem Ammoniumchlorid versetzt und mit verdünntem Ammoniak gegen Methylrot alkalisch gemacht. Sodann fügt man das gleiche Volumen an 96%igem Alkohol zu und erwärmt auf 50° C. Aus einer Tropfpipette läßt man Fällungsmittel (gesättigte Lösung von Kaliumferrocyanid in 20%igem Alkohol) in geringem Überschuß zufließen. Der Niederschlag kann noch warm in einem Porzellanfiltertiegel A_2 gesammelt oder mittels Porzellanfilterstäbchen von der Flüssigkeit befreit werden. Gewaschen wird mit 50%igem Alkohol, der etwas Ammoniumchlorid enthält. Im allgemeinen erweisen sich 5 bis 7 ml Waschflüssigkeit als ausreichend. Eine Prüfung auf Vollständigkeit des Waschens empfiehlt sich: Antüpfeln eines Tropfens des Filtrates mit $FeCl_3$ (Ansäuern, keine Blaufärbung!). Nun spült man die Hauptmenge des Niederschlages aus dem Tiegel bzw. vom Filterstäbchen und entfernt die letzten Reste aus der Sinterplatte, indem man etwas Schwefelsäure (1 : 10) durchtreibt. Die angesäuerte Lösung wird wie oben angegeben titriert.

Eine Analysenreihe ist in Tabelle 4 angeführt. Titriert wurde mit n/10- bzw. n/100-Cerisulfatlösung unter Verwendung der früher ange-

Tabelle 4. Bestimmung des Calciums mit n/10 bzw. n/100 Cerisulfat.

Ca in mg		Differenz in	
gegeben	gefunden	γ	%
0,050	0,052	+ 2	+ 4,0
0,250	0,250	± 0	± 0,00
1,000	1,001	+ 1	+ 0,10
1,500	1,498	— 2	— 0,13
2,500	2,502	+ 2	+ 0,08

gebenen Geräte. Beide Methoden haben die gleiche Genauigkeit. Die Werte schwanken innerhalb weniger Gamma.

Zusammenfassung.

Es wird die Mikrotitration von Cyanoferrat(II)-Ion mittels Cerisulfatlösung und Ferroin als Indikator untersucht. Sie wird zur maßanalytischen Bestimmung des Calciums nach dessen Fällung als $CaK_2[Fe(CN)_6]$ herangezogen. Die Calciumbestimmung ist sehr rasch durchführbar und liefert Werte, die nur innerhalb weniger Gamma schwanken. Beleganalysen für Calciummengen von 0,05 bis 2,5 mg sind angegeben.

Summary.

A study was made of the microtitration of cyanoferrate (II) ion with ceric sulfate solution, and ferroin as indicator. It was applied to the titrimetric determination of calcium after the latter had been precipitated as calcium potassium cyanoferrate. The calcium determination can be accomplished rapidly and gives results which vary within several gamma. Test analyses for quantities of calcium from 0,05 to 2,5 mg are cited.

Résumé.

On décrit l'essai de microtitrage de l'ion ferrocyanure au moyen d'une solution de sulfate cérique et la ferroïne comme indicateur. Elle peut être adaptée au dosage volumétrique du calcium après sa précipitation à l'état de ferrocyanure de potassium-calcium. Le dosage du calcium s'effectue rapidement et conduit à des valeurs qui oscillent entre quelques gammas. On donne des dosages de contrôle pour des quantités de calcium allant de 0,05 à 2,5 mg.

Literatur.

[1] *H. Flaschka* und *H. Spitzy*, Mikrochem. **34**, 269 (1949).
[2] *F. Feigl* und *F. Pavelka*, Mikrochem. **2**, 85 (1924).
[3] *G. Gorbach*, Mikrochem. **31**, 317 (1944).

Aus dem chemischen Laboratorium des Institutes für gerichtliche Medizin der Universität Wien.

Zum Nachweis und zur Bestimmung von Thallium in Leichenteilen auf chemischem und spektralanalytischem Wege.

Von

H. Jansch und **F. X. Mayer.**

Mit 1 Abbildung.

(Eingelangt am 22. April 1950.)

Die in den letzten Jahrzehnten in immer stärkerem Maße zur Anwendung gelangenden, auf rein physikalischen Grundlagen beruhenden Methoden zum Nachweis und zur Bestimmung kleinster Substanzmengen, bedeuten für die Mikrochemie einen neuen und nicht unwesentlichen Markstein ihrer Entwicklung. Diese Methoden zeichnen sich neben der ihnen im allgemeinen eigenen hohen Empfindlichkeit noch durch die Raschheit und Exaktheit ihrer Durchführung aus. Dies gilt vor allem für die Emissionsspektralanalyse, einer Arbeitsrichtung, die den Nachweis aller metallischen Elemente und, mit besonderen apparativen Anordnungen, auch vieler Nichtmetalle[2,5] bei geringem Materialverbrauch mit hoher Empfindlichkeit und großer Eindeutigkeit ermöglicht. Die Nachweisempfindlichkeit beträgt im allgemeinen $^1/_{100}\,\%$ bis $^1/_{1000}\,\%$, d. h. es lassen sich bei einem sich in wenigen Milligrammen bewegenden Substanzverbrauch in der Regel noch Bruchteile von einem Gamma leicht eindeutig feststellen.

Diese Eigenschaften haben der Emissionsspektralanalyse vor allem jene Gebiete eröffnet, wo es den Nachweis von geringen Mengen bis Spuren eines oder mehrerer Metalle in einer vorliegenden Grundsubstanz gilt, sei es als Verunreinigungen in Metallen bzw. Legierungen, sei es bei der Untersuchung von Mineralien, Bodenproben oder biologischem Material.

Bereits die Anwendung als qualitative Methode ermöglicht in einem Arbeitsgang den Nachweis sämtlicher vorhandenen Metalle und bei einiger Übung lassen sich daraus schon halbquantitative Schlüsse ziehen, da

aus dem Verhältnis der Intensität der Linien der einzelnen Elemente zu einander auf ihre größenordnungsmäßige Verteilung geschlossen, bzw. im Vergleich mit dem Spektrum einer Standardprobe Identitätsbeweise erbracht werden können.

Die Grundlage der quantitativen Emissionsspektralanalyse ist in der Abhängigkeit der Intensität der Spektrallinien von der Konzentration gegeben, wobei nach einem Vorschlag von *R. A. Lomakin*[3] das mittels eines geeigneten Photometers ermittelte Schwärzungsverhältnis zwischen einer Analysenlinie des zu bestimmenden Elements und einer Linie der Grundsubstanz (bzw. Zusatzsubstanz) bei gleichzeitiger Aufnahme der Spektren von Eichproben, die in ihrer Zusammensetzung die fraglichen Proben einschließen (sogenannte gebundene Verfahren), zum Logarithmus der Konzentration in Beziehung gesetzt wird.

Bekanntlich ist die Arbeitsweise für die quantitative chemische Spektralanalyse von der Form abhängig, in welcher die zu untersuchenden Substanzen vorliegen, und zwar hat man, wenn man von den gasförmigen Stoffen absieht, im wesentlichen zwischen der Untersuchung fester Substanzen und Lösungen zu unterscheiden.

Die Lösungsspektralanalyse, wie sie von *G. Scheibe* und *A. Rivas*[6, 8] entwickelt wurde, bietet neben den Vorteilen der leichten Beschaffung der Eichproben in jedem gewünschten Konzentrationsverhältnis bei gegebener guter Homogenität und stets gleicher Beschaffenheit und Form der Trägerelektroden die Möglichkeit, die Grenze der Nachweisempfindlichkeit noch beträchtlich zu erhöhen, da im allgemeinen nur Lösungsmengen von wenigen $^1/_{100}$ ml erforderlich sind. Man wird sie daher stets dann anwenden, wenn es sich, wie z. B. in der toxikologischen Analyse, um den Nachweis und die Bestimmung von Elementen in kleinsten Mengen bei einer gegebenen großen Menge von Ballaststoffen handelt, wobei der eigentlichen Bestimmung in der Regel eine chemische Aufbereitung und Anreicherung vorausgehen muß.

Wie *F. X. Mayer* und *L. Holik* u. a. nachweisen konnten,* lassen sich unter Verwendung von Trägerelektroden aus eloxiertem Reinstaluminium nach *K. E. Mann*[4] auf diese Weise noch Thalliummengen von 10^{-7} g/0,01 ml mit einem mittleren Fehler von $\pm 7\%$ eindeutig quantitativ erfassen. Als Bezugselement dient Kobalt, seine Konzentration bezogen auf die gesamte Lösung ist $^1/_{10}$ molar. Die Analysenlinien sind $Tl = 3775{,}72$ *ÅE*, $Co = 3645{,}47$ *ÅE*.

Die Aufnahmebedingungen sind wie folgt: zylindrische Elektroden aus Reinstaluminium in der Stärke von 6 mm, kegelstumpfartig abgedreht, mit einer ebenen Stirnfläche von 3 mm Durchmesser, in der üblichen Weise eloxiert. Nach Imprägnieren mit 0,005 ml einer $^1/_4$ molaren Kaliumchloridlösung je Elektrode, werden diese im Heizblock unter mäßigem Erwarmen

* Im Druck.

mit je 0,005 ml Probelösung getränkt. Die Anregung erfolgt im gesteuerten Funken mittels des *Feussner*'schen Funkenerzeugers, die Anregungsbedingungen sind $C = 3000$ pf, $L = 0{,}8$ mH, $U_c = 8$ KV (am einfachsten wird bei 220 V Netzspannung die Primärstromstärke mittels Vorwiderstandes auf etwa 0,5 A eingestellt). Der Elektrodenabstand beträgt 2,4 mm; der Funke wird mittels Zwischenabbildung, die auf eine mittlere Wellenlänge zwischen den Analysenlinien eingestellt ist, bei voll geöffneter Zwischenblende abgebildet. Abfunkzeit ist eine Minute. Die Aufnahmen erfolgen mittels eines Quarzspektrographen Q 24, die Spaltbreite ist 0,01 mm. Als Photoplatten werden Agfa spektralblau extrahart verwendet, die Entwicklung und Nachbehandlung erfolgt gemäß den Angaben in den *Zeiss*-Vorschriften.[9]

Es gelang uns mit diesem Verfahren lang zurückliegende Thalliumvergiftungen, bei welchen die noch vorhandenen Giftmengen so gering waren, daß sie sich durch eine rein chemische Untersuchung nicht oder nur sehr schwer fassen liessen, eindeutig auch mengenmäßig zu klären.

Von den im folgenden angeführten vier Fällen aus den letzten zwei Jahren betraf der eine Fall eine überlebte Thalliumvergiftung, der zweite die Untersuchung der exhumierten Reste einer vor sieben Jahren bestatteten Leiche eines Mannes auf Thallium (spät aufgetauchter Verdacht einer Vergiftung); der dritte Fall betrifft eine tödliche Thalliumvergiftung, wobei die Untersuchung des einige Zeit vor dem Tode abgenommenen Lebendharnes das Vorhandensein von Thallium ergab (in den Leichenteilen wurde die Thalliumbestimmung auf rein spektralanalytischem Wege geführt). Im Fall 4 berichten wir in Kürze über die Ergebnisse der auf titrimetrischem Wege durchgeführten Bestimmung des Thalliumgehaltes in Leichenteilen; mit diesen Werten standen die spektralanalytisch gefundenen Werte größenordnungsmäßig in guter Übereinstimmung.

Vorerst sei das Verfahren der chemischen Aufbereitung und Anreicherung des Thalliums geschildert, das von *H. Jansch* gemeinsam mit *J. Schee*[7] ausgearbeitet wurde und seit Jahren mit Erfolg von uns angewendet wird.

Prinzip: Ausfällen als Thalliumsulfid bei Gegenwart von Ferriionen, langsame Oxydation an der Luft zu Thallosulfat, Überführung des im Überschuß vorhandenen Eisensulfids durch vorsichtiges Erhitzen in Eisenoxyd, Auslaugen des Thallosulfates mit heißem Wasser und verdünnter Essigsäure.

Die Organteile werden gut zerkleinert, in der üblichen Weise nach *Fresenius-Babo* in der Hitze mit Kaliumchlorat-Salzsäure zwecks Zerstörung der organischen Substanz so weit als möglich aufgeschlossen. Der durch Filtrieren abgetrennte unlösliche Anteil wird erschöpfend mit Wasser ausgewaschen, getrocknet, verkohlt und vorsichtig verascht, die Asche spektralanalytisch auf etwa nicht ausgewaschene Thalliumspuren untersucht. Das Fitrat samt Waschwasser wird mit Schwefelwasserstoffgas gesättigt, nach 24 Stunden wird der entstandene Niederschlag abgetrennt, ausgewaschen und kann zur Prüfung auf Arsen, Quecksilber, Wismut u. s. w. verwendet werden. Die abfiltrierte Flüssigkeit (F), bzw. ein aliquoter Teil davon wird nach Versetzen mit wenig 10%iger Eisenchloridlösung bei ammoniakalischer Reaktion

mit gelbem Ammonsulfid gefällt. Der gebildete Niederschlag wird nach gutem Absetzen durch Dekantieren oder zweckmäßiger durch Zentrifugieren abgetrennt, mit Wasser, das mit etwas Ammonsulfat und gelbem Ammonsulfid versetzt ist, ausgewaschen, getrocknet, bei gelinder Hitze in der Muffel oder über kleiner, freier Flamme zur Zerstörung organischer Substanz und Überführung des Eisensulfids in Oxyd erhitzt und die Asche mit heißem Wasser und hierauf mit heißer verdünnter Essigsäure erschöpfend ausgezogen. Die Filtrate werden für sich oder vereinigt nach Zusatz von schwefeliger Säure eingedampft, die Rückstände in wenig heißem Wasser aufgenommen und auf ein bestimmtes Volumen (wenige ml) eingestellt. Mit einem Teil dieser Auszüge können die chemischen Reaktionen auf Thalloion, insbesondere mit Kaliumjodid, und die spektroskopische Untersuchung (Flammenreaktion) durchgeführt werden. Der andere Teil steht zur spektralanalytischen Untersuchung zur Verfügung. Durch dieses Ausmittlungs- und Anreicherungsverfahren gelingt es, das in einer großen Menge Leichenteile — verarbeitet werden Mengen bis zu 1000 g — enthaltene Thallium quantitativ in wenigen ml als Thallosulfat gelöst zu erhalten.

Bei der Verarbeitung von Knochen hat sich folgende Abscheidung als zweckmäßig erwiesen: Der große Gehalt an Calciumphosphat ist bei der Fällung mit Ammonsulfid sehr störend; daher wird die Flüssigkeit (F) nach Vertreibung des Schwefelwasserstoffes bei schwach saurer Reaktion (pH etwa 3 bis 4) mit einigen ml einer 5%igen Kupfersulfatlösung und hierauf mit Kaliumjodid in genügender Menge versetzt, der entstandene Niederschlag von Kupferjodür und mitgerissenem Thalliumjodid wird nach längerem Absitzen durch Filtrieren oder Zentrifugieren getrennt, mit verdünnter, etwas Kaliumjodid enthaltender Essigsäure ausgewaschen, mit Salpetersäure oxydiert, das Jod vertrieben, nach Verdünnen mit Wasser wird das Kupfer mit Schwefelwasserstoffgas ausgefällt, nach Filtrieren wird das klare Filtrat mit etwas Eisenchlorid versetzt und bei ammoniakalischer Reaktion mit gelbem Schwefelammon gefällt. Der gebildete Niederschlag wird dann wie oben beschrieben weiter verarbeitet.

Liegen Haare, Nägel oder sehr kleine Mengen von Leichenteilen vor, so kann die nasse Veraschung nach *Neumann* angewendet werden. Der in Wasser gelöste Veraschungsrückstand eignet sich wegen der verhältnismäßig großen Menge Schwefelsäure nicht gut zur direkten chemischen und spektralanalytischen Prüfung auf Thallium. Deshalb wird auch hier das Thallium anschliessend als Sulfid bei Gegenwart von Ferriion ausgefällt.

Graberde, besonders solche mit reichlichem Kalkgehalt, wird nach vorsichtigem Veraschen in der Muffel mit verdünnter Schwefelsäure längere Zeit erhitzt; nach Erkalten und gutem Absitzen wird der Niederschlag scharf abgenutscht, mit verdünnter Schwefelsäure nachgewaschen. Das Filtrat wird bei ammoniakalischer Reaktion mit gelbem Ammonsulfid gefällt, allenfalls vorher etwas Eisenchlorid zugesetzt.

Sargholz wird nach oberflächlicher Reinigung zersägt, aus der Mitte der trockenen Stücke werden Späne entnommen, die in zerkleinertem Zustande vorsichtig verascht werden. Die Asche wird mit verdünnter Schwefelsäure ausgekocht. Die Abscheidung etwa vorhandenen Thalliums erfolgt dann in der gleichen Weise.

Der *erste* Fall betrifft eine 74jährige Patientin, die wegen starker Magen- und Darmbeschwerden (heftige Koliken mit Erbrechen und Durchfällen) in ein Spital eingeliefert wurde. Sie gab an, daß ihr seit etwa

zwei Jahren vom Schwiegersohn Rattengift verabreicht wurde. Die sofort durchgeführte chemische Untersuchung der eingesendeten Harnprobe sowie der Haare und Nägel ergab, daß diese frei waren von Arsen und Thallium; Thallium ließ sich in diesen Proben auch spektralanalytisch nicht nachweisen. Die kurz nachher verstorbene Patientin kam zur Obduktion. Die Autopsie (Obduzent: Prof. Dr. *Schwarzacher*) ergab Krebsgeschwulst des oberen Dickdarmes mit zahlreichen Tochtergeschwülsten, hochgradige Abmagerung. Da aber die Möglichkeit einer bereits längere Zeit zurückliegenden Vergiftung mit kleinen Mengen Thallium bestand, wurden Teile der Leber und der *Muskulatur* der Oberschenkel der Untersuchung zugeführt. Nach unserer Erfahrung speichert sich Thallium im Muskelgewebe. Daher ist dieses als ein sehr wichtiges Untersuchungsobjekt bei Verdacht auf Thalliumvergiftung anzusehen.

Von der Muskulatur wurden 460 g und von der Leber 200 g wie oben beschrieben aufgearbeitet. Die vereinigten wäßrigen und essigsauren Filtrate wurden eingedampft, in wenig Wasser aufgenommen und auf 2 ml eingestellt. Die chemische Prüfung, insbesondere mit Kaliumjodid fiel bei beiden Proben nicht eindeutig aus, die spektroskopische Prüfung der Flammenfärbung ergab bei der von den Muskeln stammenden Probe ein blitzartiges Aufleuchten einer grünen Linie bei 535 mμ, während bei der von der Leber stammenden Probe auch auf diese Weise Thallium nicht festgestellt werden konnte. Es wurden nun die restlichen Lösungen erneut eingedampft und die hauchartigen Rückstände in je 1 ml einer $^1/_{10}$ molaren Kobaltlösung — aus Kobaltnitrat bereitet — gelöst. Gemessene Mengen dieser Lösungen wurden wie oben ausgeführt auf eloxierte Aluminiumelektroden gebracht und die Emissionsspektren aufgenommen. In dem Spektrogramm der Muskelprobe ließ sich Thallium durch seine Linien bei 3776, 3519 und 2768 *ÅE* eindeutig nachweisen, während in der Leberprobe die Thalliumlinie bei 3776 *ÅE* hauchartig angedeutet war.

Für die quantitative Bestimmung wurden je sechs mit der vom Muskel stammenden Lösung präparierte Elektrodenpaare und je sechs Paare mit Eichlösungen von der Konzentration 0,1, 1,0 und 2,0 γ *Tl* pro 0,01 ml getränkte Elektroden abgefunkt. Die quantitative Auswertung ergab bezogen auf 100 g ursprünglicher Muskelprobe einen Thalliumgehalt von 5 γ.

In dem *zweiten* Fall hatten wir die Untersuchung der exhumierten Leichenteile eines vor sieben Jahren bestatteten Mannes vorzunehmen, weil sich zufolge der Erhebungen der Verdacht einer Vergiftung durch Thallium ergab.

Das Untersuchungsmaterial bestand aus dem Schädel mit dem Gehirn, das Gewicht des letzteren betrug 635 g, Ober- und Unterschenkelknochen, Gewebe des Nierenlagers und Stuhlreste aus dem kleinen Becken, Kopf-

und Barthaare im Gewicht von insgesamt 760 g, Kreuzbein und Herz im Gewichte von 465 g, drei Graberdeproben aus den dem Sarg anliegenden Erdschichten und Sargholzstücke. Verarbeitet wurden: 1.) 210 g Gehirn, 2.) 380 g von Gewebe des Nierenbeckens und Stuhlresten aus dem kleinen Becken nach Absonderung der Haare, 3.) 56 g Muskelgewebe und Herz (die an den Knochen haftenden Muskelreste wurden abgeschabt und mit dem Herz vereinigt), 4.) 108 g Knochen (Teile aller Knochenstücke), 5.) 0,3683 g Haare (das Gesamtgewicht der von den anhaftenden Verunreinigungen befreiten, gewaschenen und getrockneten Haare betrug 0,6774 g), 6.) Sargholz, 7.) drei Erdproben zu je 50 g. In je der Hälfte der Flüssigkeiten (F) der Objekte 1 bis 4 — entsprechend 1.) 105 g Gehirn, 2.) 190 g Beckenorgane, 3.) 28 g Muskelreste und Herz, und 4.) 58 g Knochen — wurde die Ausfällung des Thalliums mit gelbem Ammonsulfid vorgenommen, die erhaltenen wäßrigen und essigsauren Auszüge betrugen nach dem Konzentrieren wenige ml. Die chemische Prüfung auf Thallium in wenigen Tröpfchen der einzelnen Proben war negativ oder höchstens fraglich, auch die spektroskopische Prüfung in der Flamme lieferte kein eindeutiges Ergebnis. Daraufhin wurden die Lösungen nach Einengen auf 1 bis 2 ml spektralanalytisch untersucht, wobei wenige Tropfen auf die Elektroden aufgebracht wurden. In den Spektrogrammen sämtlicher untersuchten Objekte (vgl. Abb. 1, *a—g*) konnten die charakteristischen Linien des Thalliums bei 3776 und 3519 *ÅE* aufgefunden werden. Die Intensität der Schwärzung der *Tl*-Linie bei 3776 *ÅE* entsprach schätzungsweise beim Gehirnextrakt 0,1 γ *Tl*, beim Extrakt der Beckenorgane 0,3 bis 0,4 γ *Tl*, beim Extrakt aus Muskel und Herz 0,05 γ *Tl* und beim Auszug aus den Knochen 0,1 γ *Tl*. Vergleichsweise wurde zu dem Auszug aus den Beckenorganen 0,1 γ *Tl* und zu dem aus Muskel und Herz 0,05 γ *Tl* zugesetzt, die nun erhaltenen Emissionslinien entsprachen in ihrer Schwärzungsintensität größenordnungsmäßig den verstärkten Thalliummengen, womit ein indirekter Beweis der Richtigkeit der geschätzten Werte gegeben war. Die spektralanalytischen Untersuchung der Auszüge der Haare, der Erdproben und des Sargholzes ergab, daß diese Proben frei von Thallium waren; in den Spektrogrammen dieser Proben ließen sich Emissionslinien dieses Elementes nicht nachweisen. Zwecks Feststellung ob die chemische Prüfung und die spektroskopische Untersuchung in der Flamme, die in den Auszügen der Objekte 1 bis 4 negativ oder höchst fraglich war, doch zu einem positiven Ergebnis gebracht werden könnte, wurden die Reste der Auszüge vereinigt, die Lösung eingedampft, der Rückstand in ein paar Tropfen Wasser aufgenommen und damit die Reaktion mit Kaliumjodid und Kaliumchromat, sowie die spektroskopische Flammenprobe durchgeführt. Es konnte nun ein deutlicher gelber Niederschlag, bzw. die grüne Thalliumlinie mit dem Spektroskop, sowie ein blitzartiges grünes Aufleuchten der Flamme beobachtet werden.

Im Fall *drei* bestand der Verdacht einer tödlichen Thalliumvergiftung, nachdem unsere Untersuchung des Lebendharnes einige Zeit vor dem Tode auf Thallium ein positives Ergebnis gezeigt hatte.

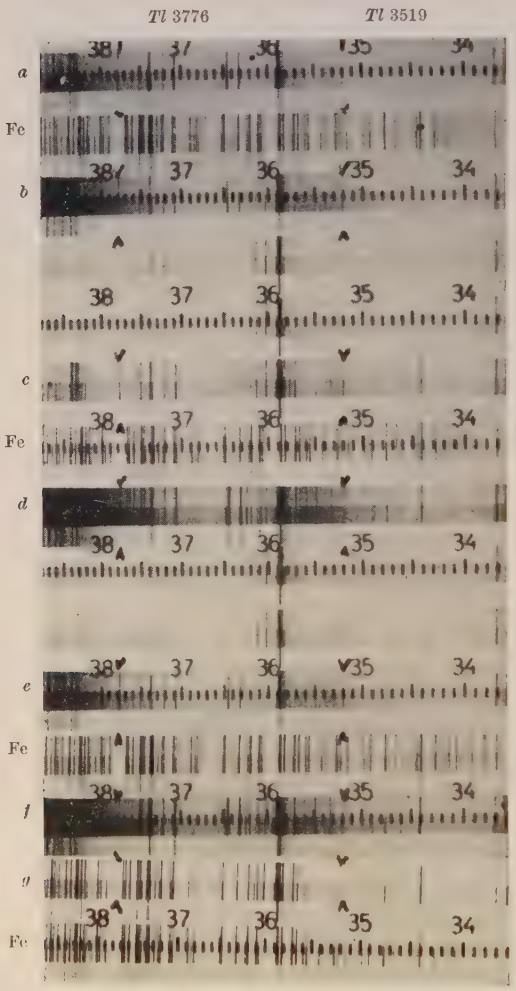


Abb. 1. *a* Gehirn, *b*, *c* Beckenorgane, *d* Muskel, *e* Beckenorgane + 0,1 *Tl*, *f* Muskel + 0,05 *Tl*, *g* Knochen; Fe Eisenspektrum; die nicht bezeichneten Streifen sind die Spektren der reinen Elektroden.

Zur Untersuchung gelangten folgende Organteile: von den ersten Giftwegen 1.) Mageninhalt 250 g, 2.) Magenwand und Darm s. Inhalt 1460 g; von den zweiten Giftwegen 3.) ein Organgemisch bestehend aus Leber, Milz, Nieren und Lunge zusammen 834 g, 4.) Muskel 640 g, 5.) Harn 275 ml, 6.) Teile des Oberschenkelknochens 200 g, 7.) Haare 0,61 g. Zur Verarbeitung gelangten von 1.) 150 g, von 2.) 320 g, von 3). 400 g, von 4.) 200 g, von 5.) 200 ml, von 6.) 140 g und von 7.) 0,3624 g, wobei bei Probe 2, 3 und 4 nur je zwei Drittel des nach Zerstörung mit Kaliumchlorat-Salzsäure erhaltenen Filtrates — entsprechend 213 g bzw. 267 g und 133 g der betreffenden Organe — zum Nachweis des Thalliums genommen wurden.

Die Mengen der Endauszüge betrugen bei 1.) 3,5 ml, bei 2.) 5 ml, bei 3.) 3,5 ml, bei 4.) 2,65 ml, bei 5.) 2,3 ml bei 6.) 1,8 ml und bei 7.) 0,5 ml. Die qualitative chemische Prüfung mit Kaliumjodid ergab bei den Proben 2, 4, 5 einen deutlich sichtbaren gelben Niederschlag, bei Probe 3 nur äußerst geringe, gelbe Trübung, bei den Proben 1 und 6 eine kaum sichtbare Trübung, während bei Probe 7 überhaupt keine Reaktion wahrnehmbar war. Die spektroskopische Untersuchung der Flammenprobe ergab nur bei den Proben 2 bis 5 eine rasch

verschwindende grüne Linie bei 535 mμ. In den Spektrogrammen der qualitativen spektralanalytischen Untersuchung, wobei jeweils nur wenige Tröpfchen der einzelnen Auszüge auf vorgefunkte Aluminiumelektroden aufgebracht wurden, konnte bei sämtlichen Proben mit Ausnahme der Haare die charakteristische Thalliumlinie bei 3776 $\mathring{A}E$ aufgefunden werden.

Zur quantitativen spektralanalytischen Bestimmung wurden vom Auszug des Mageninhaltes, der Magenwand und des Darmes s. Inhalt und des Gemisches aus den Organen Leber, Milz, Nieren und Lunge je 2 ml, vom Auszug des Muskels 2,2 ml, vom Auszug des Harnes 1,9 ml und vom Auszug des Knochens 1,4 ml auf je 0,5 ml, also rund auf $^1/_4$ bis $^1{}_3$ eingeengt. Zu diesen Mengen von 0,5 ml wurden nun je 0,125 ml Kobaltlösung zugefügt und von diesen Mischungen je 0,01 ml auf Aluminiumelektroden verfunkt. Gleichzeitig wurden die Spektren von Kobalt-Thalliumeichlösungen welche in 0,01 ml 0,1 γ, 0,2 γ und 0,5 γ *Tl* enthielten, aufgenommen.

Die Ergebnisse der quantitativen Auswertung der Spektrogramme sind in Tabelle I wiedergegeben.

Tabelle I.

Probe (Objekt	Thallium spektralanalytisch gefunden in γ	Thalliumgehalt berechnet auf Gesamtmenge der Objekte, in γ	Thalliumgehalt in γ %
Mageninhalt	0,1	18	
I. Giftwege (Magenwand u. Darm)	0,5	450	31
II. Giftwege (Leber, Nieren, Milz, Lunge)	0,1	37	4,5
Muskel	0,5	28*	28
Harn	0,5	52	19
Knochen	0,1	5,6*	5,6
Haare	0,0	0,0	0,0

* Für 100 g Objekt berechnet.

Bei Fall *vier* handelte es sich um einen Giftmord mit Thallium (Celiopaste oder -körner), der in Ried, O.-Ö., großes Aufsehen erregte. A. Z. kam im Herbst 1947 aus der Kriegsgefangenschaft gesund zurück, erkrankte kurz darauf mit Magenbeschwerden und Muskelschmerzen. Nach mehrwöchigem Spitalsaufenthalt erholte er sich, begab sich nach Hause um kurze Zeit später wieder ernsthaft zu erkranken, wobei es zu einem büschelförmigen Haarausfall kam. Während des neuerlichen Spitalsaufenthaltes trat keine Besserung seines Zustandes ein, es traten neben Magenbeschwerden Lähmungserscheinungen an den Gliedmassen auf, A. Z. starb nach kurzer Zeit an Herz- und Kreislaufschwäche. Es hatte

sich auch eine schwere Stomatitis eingestellt, so daß er keine Nahrung mehr zu sich nehmen konnte. Der Verdacht richtete sich gegen seine Frau, die auch vom Schwurgericht des Giftmordes schuldig gesprochen wurde.

Die Obduktion der Leiche nach 14tägiger Beerdigung, von Herrn Gerichtsarzt Dr. *M. Gerhardinger*, Ried/Innkreis, vorgenommen, ergab eine vollkommene Degeneration des Herzens, eine völlige Schrumpfung der Leber, Atrophie beider Nieren bei hochgradig gastritischen Veränderungen des Magens und der oberen Darmabschnitte, was auf eine chronische Vergiftung mit metallischen Salzen, insbesondere im Zusammenhalte mit den Erhebungen auf eine Vergiftung mit Thallium hinwies. Daher wurde die gerichtlich-chemische Untersuchung der enterdigten Leichenteile angeordnet.

Die qualitative chemische Untersuchung erbrachte den Nachweis relativ großer Mengen von Thallium, die quantitative Bestimmung in Anlehnung an die Methode von *Browning* und *Palmer*[1] mit n/100 Lösungen durchgeführt, lieferte folgende Thalliummengen berechnet auf die Gesamtmenge der übergebenen Organe, gleiche Verteilung vorausgesetzt:

I. Giftwege (Magen, Darm) ..	980 g	29,56 mg	Tl_2SO_4	3	mg %
II. Giftwege (Lunge, Herz, Nieren, Milz, Leber)	1937 „	17,42 „	„	0,9	„
Muskel	150 „	2,47 „	„	1,65	„
Hoden	25 „	0,17 „	„	0,7	„

Die photometrische Auswertung der Emissionslinie des Thalliums bei 3776 *ÅE* zur spektralanalytischen Bestimmung des Thalliumgehaltes ergab Werte die mit den Ergebnissen der chemischen Bestimmungen in den einzelnen Proben in guter Übereinstimmung standen.

Zusammenfassung.

Es wird die erforderliche chemische Aufbereitung und Anreicherung zum Nachweis kleinster Thalliummengen in der toxikologischen Analyse und deren qualitative und quantitative Erfassung auf chemischem und spektralanalytischem Wege dargelegt. Die Wichtigkeit der Anwendung der Emissionsspektralanalyse für den eindeutigen Nachweis von Metallgiften wird an Hand von 4 Fällen der Praxis aufgezeigt und darauf hingewiesen, daß mit diesem Untersuchungsverfahren noch quantitative Ergebnisse in solchen Fällen erzielt werden können, wo naturgemäß rein chemische Methoden nicht mehr ausreichen. Es hat sich gezeigt, daß für den Nachweis von Thalliumvergiftungen die Untersuchung der Muskelgewebe von größter Wichtigkeit ist, da in diesen Thallium für lange Zeit gespeichert wird. Wir konnten auf diese Weise erstmalig eine überlebte Vergiftung mit kleinen Thalliummengen bzw. eine tödliche Vergiftung an den Resten einer vor 7 Jahren beerdigten Leiche nachweisen und in beiden Fällen die Giftmenge quantitativ erfassen.

Summary.

The necessary chemical preparation and accumulation preliminary to the detection of minute quantities of thallium in toxicological analysis are discussed together with their quantitative determination by chemical and spectral analytical methods. The importance of the application of emission spectral analysis for the unequivocal detection of metallic poisons is shown by means of four cases taken from practice, and it is also pointed out that this procedure yields quantitative results even in cases where purely chemical methods no longer suffice. It has been found that examination of the muscular tissue is of the highest importance to the detection of thallium poisonings, since thallium is stored there for long periods. In this way it was possible, for the first time, to detect thallium after the victim had survived small amounts of the poison, and also to prove the presence of this element in the remains of a corpse that had lain buried for 7 years after the fatal dose had been administered. In both cases, the amount of poison was established quantitatively.

Résumé.

On expose le traitement chimique requis et l'enrichissement pour la recherche de très petites quantités de thallium, en analyse toxicologique et leur détermination quantitative par voie chimique et spectrographique. L'importance de la spectrographie d'émission pour la recherche sûre des poisons métalliques est démontrée dans 4 cas pratiques et l'on montre qu'avec de tels procédés de recherche, on peut encore obtenir des résultats quantitatifs dans des cas où normalement les méthodes chimiques pures ne peuvent plus accéder. Pour la recherche des empoisonnements par le thallium, on a montré que l'examen du tissu musculaire est de la plus grande importance car le métal y est mis en réserve pendant longtemps. De cette manière, on a pu mettre en évidence, pour la première fois, un empoisonnement avec survie par de petites quantités de thallium, ainsi qu'un empoisonnement fatal, en se servant des restes d'un cadavre enterré depuis 7 ans, et, dans les deux cas, déterminer la quantité de poison.

Literatur.

[1] *Browning* und *Palmer*, Z. anorg. Chem. **62**, 218 (1909).
[2] *A. Gatterer*, Ricerche Spettroscopiche, **1**, 201 (1946). Spectrochim. Acta, **3**, 214 (1947).
[3] *R. A. Lomakin*, Z. anorg. u. allg. Chem. **187**, 75 (1930).
[4] *K. E. Mann*, Aluminium **23**, 140 (1941).
[5] *K. Pfeilsticker*, Spectrochim. Acta **1**, 424 (1940).
[6] *A. Rivas*, Z. angew. Chem., Beiheft 29 (1937).
[7] *J. Schee*, Beiträge gerichtl. Med. **7**, 14 (1928).
[8] *G. Scheibe* und *A. Rivas*, Z. angew. Chem. **49**, 443 (1936).
[9] *Zeiss*-Vorschrift, Mess. 266/III.

Aus dem Institut für anorg.-chem. Technologie und analyt. Chemie der Technischen Hochschule Graz.

Zur Eisenbestimmung im Quarz.

Von

A. Gottlieb.

Mit 1 Abbildung.

(Eingelangt am 22. April 1950.)

Es ist allgemein bekannt, daß für die Kennzeichnung der Verwendbarkeit eines Quarzsandes für die Glasindustrie der Gehalt an reinem Siliciumdioxyd weniger wichtig ist als der an Eisenoxyd.[1] Eine schnelle und einwandfreie Bestimmung des letzteren ist daher für die Glasindustrie von größter Bedeutung.

Der Glasindustrie unserer Nachbarländer stehen Quarzsande höchster Reinheit zur Verfügung (Nievelstein, Dörentrup, Hohenbocka usw.). Unsere einheimische Industrie aber muß zur Erzeugung wertvollerer Glassorten Quarzsand aus dem Ausland einführen. Da jedoch in unseren Alpen kein Mangel an hochreinem Quarz herrscht, werden immer wieder Versuche gemacht, diesen als Ersatz für den Sand anzuwenden.

Bei der Durchführung der Eisenbestimmung in den in Betracht kommenden Quarzvorkommen ergeben sich schon bei der Probenahme gewisse Schwierigkeiten. Das Richtigste wäre, man könnte eine größere Menge Quarz in einer Quarzmühle, bzw. unter denselben Bedingungen wie in der Glasfabrikation, vermahlen und daraus eine Durchschnittsprobe für die Analyse entnehmen. Da dazu die Vermahlung von ca. einer Tonne Quarzmaterial notwendig ist, die in Betracht kommenden Quarzlager sich aber oft in entlegenen Gegenden befinden, ist dies nicht immer leicht möglich. Den Quarz mit den in analytischen Laboratorien üblichen Mitteln (Stahlmörser, Druckpressen usw.) auf die zur Mahlung in einer Achatschale geeignete Korngröße zu zerkleinern, ist unstatthaft. Das Material kann dabei Eisenmengen aufnehmen, die ihren natürlichen Gehalt an Eisen übertreffen.

Um ein möglichst naturgetreues Bild über den Eisengehalt der untersuchten Quarze zu geben, wurde von uns bei solchen Untersuchungen eine „statistische Methode" angewendet.

Aus einer größeren Menge des Probegutes wurden wahllos einzelne Stücke entnommen, mit einem reinen Leinenlappen umhüllt und durch Daraufschlagen mit dem Hammer zur Mahlung in der Achatschale geeignete Stücke abgeschlagen. Das Abschlagen und Vermahlen der Stücke kann dadurch wesentlich erleichert werden, daß die Probe zunächst geglüht und im Wasser abgeschreckt wurde. Gegen diese Vorbehandlung des Gutes ist vom analytischen Standpunkt nichts einzuwenden, denn nach den „Normen zur Kennzeichnung von Schmelzsanden der Glasindustrie" des Fachausschusses der Deutschen glastechnischen Gesellschaft sollen die den Reinheitsgrad der Sande bezeichnenden Kennziffern auf das bei 110° getrocknete und durch Glühen von org. Substanzen befreite Produkt bezogen werden.[1]

Eine Serie solcher Einzelproben wurde nun auf den Eisengehalt untersucht und aus den erhaltenen Einzelresultaten der Mittelwert gezogen.

Da die Ausführung solcher Serienanalysen, besonders wenn große Genauigkeit der Werte angestrebt wird (Schiedsanalysen), ziemlich zeitraubend ist, sind hier die mikrochemischen Methoden am zweckmäßigsten. Die Eisenbestimmung wurde daher mittels eines lichtelektrischen Universalkolorimeters Mod. III nach *B. Lange* und o-Phenanthrolin, einem bereits weitgehend untersuchten,[2–8] sehr selektiven und empfindlichen Eisen-II-Reagens durchgeführt.

Nach der Beendigung der im praktischen Teil des Berichtes geschilderten Untersuchungen über die optimalen Arbeitsbedingungen und eventuelle Fehlerquellen, wurde die folgende Arbeitsvorschrift als am besten geeignet erkannt und angewendet:

0,1 bis 0,3 des feinst zerkleinerten Quarzgutes werden in einem Platintiegel eingewogen, nach Zusatz von 1 ml Schwefelsäure (ca. 35%ig) und ca. 15 ml Flußsäure am Sandbad bis zur Trockene abgeraucht und schwach geglüht. Der Rückstand wurde mit Kaliumpyrosulfat aufgeschlossen, im Wasser gelöst und nach Zusatz von etwas Salzsäure (1 bis 2 ml 1 : 1) auf 100 ml aufgefüllt. Von dieser Lösung wurden 25 ml entnommen und in einen zweiten 100 ml-Maßkolben gebracht. Nach Zusatz von 5 ml Natriumsulfit-Lösung (5%ig), 3 ml o-Phenanthrolinlösung (1%ig) und darauf 5 ml Azetatpuffer (p_H = 4,9; m 10) wird der Kolben auf 100 ml aufgefüllt, umgeschüttelt und die Extinktion der entstandenen Fe-II-Phenanthrolinfärbung im Kolorimeter nach *B. Lange* Mod. III bestimmt. Schichtdicke 15 mm. Lichtfilter Blau BG 5.

Die dabei erhaltenen Resultate waren die folgenden:

Tabelle 1.

Nr.	g Quarz	E	entspricht γ Fe	gefunden* γ Fe	% Fe	Mittelwert % Fe
1	0,1371	0,150	82	316	0,230	0,229
	0,1511	0,163	89	344	0,228	
2	0,9937	0,015	7	16	0,0016	0,001
	0,9975	0,015	3,2	0,8	0,0008	
3	0,1448	0,066	33,3	121,2	0,084	0,089
	0,1057	0,055	27,5	98	0,093	
4	0,1053	0,052	26	92	0,0874	0,087
	0,1270	0,061	30,5	110	0,0866	
5	0,1524	0,090	46	172	0,113	0,116
	0,1009	0,065	33	120	0,119	
6	0,1462	0,084	43	160	0,109	0,106
	0,1263	0,070	35,5	130	0,103	
7	0,2032	0,090	46	172	0,0846	0,086
	0,2051	0,093	47,5	178	0,0868	
8	0,2162	0,085	43,5	162	0,0749	0,074
	0,2125	0,082	41,5	154	0,0725	
9	0,2200	0,120	63,5	242	0,110	0,111
	0,2357	0,129	69	264	0,112	
10	0,2701	0,105	55	208	0,0770	0,0785
	0,3401	0,132	71	272	0,0800	

* Da nur $^1/_4$ der Einwaage zur Messung gelangt, entspricht dieser Wert dem auf der Eichkurve I abgelesenen Wert für die entsprechende Extinktion multipliziert mit 4 und nach Abzug von 12 γ (der annähernde Gehalt an Fe der angewendeten Reagenzien).

Es wurde hier ein glimmerhältiges Quarzmaterial untersucht. Der eigentliche Quarz war eisenfrei, während der beigemengte Glimmer etwas eisenhältig war. Je nach dem Mengenverhältnis beider Bestandteile des Probestücks zueinander, fielen die Eisenwerte höher oder tiefer aus.

Die Durchführung der Bestimmungen erfolgte unter Einhaltung der in jedem Industrielaboratorium üblichen Bedingungen. Lediglich das Wasser wurde nicht einer normalen Destillierkolonne entnommen, da solches stets eisenhältig ist, sondern es wurde ein in einer Glasapparatur (*Stadler*) destilliertes Wasser verwendet. Auch die Einwaagen wurden auf einer Makrowaage durchgeführt und nach Aufschluß der Probe unterteilt. Dies hat zum Vorteil, daß dadurch eine bessere Durchschnittsprobe gewährleistet ist, andererseits hätte eine Mikroeinwaage den Aufschluß mit Flußsäure wesentlich abgekürzt.

Wie aus der Tabelle 1 ersichtlich, sind die Schwankungen der Einzelresultate vom Mittelwert, bei der Anwendung einer Probenmenge (bzw. einer Schichtdicke), bei der die Extinktion im optimalen Bereich der Messung liegt (E = 0,1 bis 0,3), äußerst gering. Aber auch im ungünstigen Meßbereich sind die Fehler noch tragbar. Nach *G. Kortüm*[9] betragen schon die theoretischen Abweichungen einer kolorimetrischen bzw. spektralphotometrischen Methode ein Fehlerprozent.

Praktischer Teil.

Die Vergleichslösungen wurden durch Verdünnen einer genau analysierten $FeCl_3.6H_2O$ (*Merck* p. a.)-Lösung hergestellt. Zur Vermeidung der Hydrolyse wurde auf ein Liter Lösung 10 ml HCl konz. zugesetzt.

Pufferlösungen wurden aus Natrium-Azetat und Eisessig bereitet und deren p_H-Wert nach der Formel

$$c_H = \frac{K_{HAZ} \cdot c_{HAZ}}{c_{NaAZ}}$$

berechnet.[10]

Na_2SO_3-Lösung. 5 g $Na_2SO_3.7H_2O$ p. a. in 100 ml Wasser gelöst. Diese Lösung soll nicht zu alt verwendet werden, da ihr Reduktionsvermögen rasch abnimmt.

Reagenslösung. 1 g o-Phenanthrolin-Hydrochlorid *Merck* p. a. werden in 100 ml Wasser gelöst.

Extinktionsmaximum des Eisen-II-Phenanthrolinkomplexes. 50 γ Fe werden in einen 100 ml Meßkolben gebracht, mit 5 ml Na_2SO_3-Lösung (5%ig) + 3 ml o-Phenanthrolinlösung (1%ig) + 5 ml Azetatpuffer (p_H = = 5,9; m/10) versetzt, auf 100 ml aufgefüllt, umgeschüttelt und in eine 100 ml Küvette gegossen. Mit dieser nun wurden im lichtelektrischen Universalkolorimeter Mod. III nach *B. Lange* unter Vorschaltung diverser Lichtfilter Extinktionsmessungen durchgeführt. Schichtdicke 34 mm.

Tabelle 2.

Lichtfilter	*E*
Blau BG 5	0,219
Blau-grün BG 7...	0,150
Grün VG 9.....	0,096
Gelb GG 11	0,035
Rot RG 2	0,003

Das Maximum der Extinktion liegt daher im Lichtfilter Blau BG 5. Die Durchlässigkeitswerte dieses Lichtfilters sind:[11]

Durchlässigkeit:	0,35	0,47	0,31	0,09	0,03	0,02	0,01	0,05
Wellenlänge in mμ:	405	436	480	509	546	578	644	700

Die Angabe gewisser Autoren[7–8], das Maximum der Extinktion liege bei 510 bzw. 509 mμ scheint daher mit unseren Messungen nicht übereinzustimmen.

Bestimmung der Eichkurve.

Schichtdicke 15 mm. Lichtfilter BG 5. Die Durchführung der Bestimmungen erfolgte genau wie bei der Bestimmung des Extinktionsmaximums.

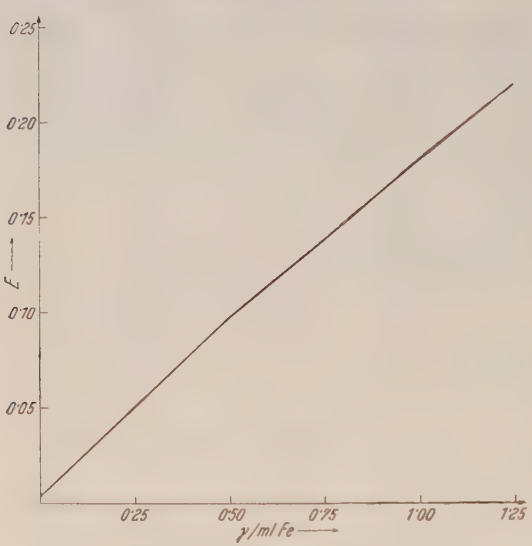


Abb. 1. Eichkurve (Tabelle 3).

Tabelle 3.

γ/ml Fe	E
0,1	0,023
0,13	0,028
0,25	0,050
0,30	0,060
0,50	0,098
0,75	0,138
1,00	0,180
1,25	0,219

Da im Falle der Anwendung einer 100 ml-Küvette eine Schichtdicke von 34 mm vorliegt, so kann man bei Anwendung des lichtelektrischen Universalkolorimeters nach *B. Lange* von einer Grenzempfindlichkeit von 1 : 10000000 sprechen, was mit den in der entsprechenden Literatur gemachten Angaben so ziemlich übereinstimmt.[8, 12, 13]

Versuche über den Einfluß der Aziditätsschwankungen.

Dazu wurde eine Lösung von Ammonium-ferri-sulfat (ca. 10 γ/ml Fe) bereitet und in der Weise angesäuert, daß nach dem Auffüllen des Kolbens bis zur Marke die Azidität der Lösung 0,1 n war.

Je 10 ml dieser Lösung wurden bei jedem Versuch entnommen, nach Zusatz der üblichen Reagenzien auf 50 ml aufgefüllt und kolorimetriert. Die Azidität wurde bei jedem Versuch durch Puffer- oder Säurezusatz geändert. Schichtdicke 10 mm. Lichtfilter Blau BG 5.

Versuch 1. 3 ml Pufferlösung von $p_H = 5{,}9$ auf 50 ml Lösung. $E = 0{,}232$ (Endeinstellung der Extinktion erst nach 15 bis 20′).

Versuch 2. 3 ml Pufferlösung von $p_H = 4{,}9$ auf 50 ml Lösung. $E = 0{,}233$.

Versuch 3. Kein Pufferzusatz (Endazidität nach Auffüllen auf 50 ml, daher ca. 0,02 n) $E = 0{,}233$.

Versuch 4. Zusatz von 5 ml HCl 0,1 n auf 50 ml (Endazidität daher ca. 0,03 n) $E = 0{,}237$.

Versuch 5. Zusatz von 10 ml HCl n 10 auf 50 ml (Endazidität 0,045 n) $E = 0{,}237$.

Versuch 6. Zusatz von 20 ml HCl 0,1 n auf 50 ml (Endazidität 0,06 n) $E = 0{,}237$ (Endeinstellung der Extinktion erst nach 30').

Geringe Aziditätsschwankungen, wie sie unter Umständen durch den Aufschluß nach *Berzelius* verursacht werden könnten, spielen keine wesentliche Rolle. Mit geringem Ansteigen der Azidität nimmt aber die Reaktionsgeschwindigkeit ab, bis sie schließlich ganz aufhört. Dabei ist anzunehmen, daß auch der Zusatz von Na_2SO_3 eine gewisse Pufferwirkung ausübt.

Zu bemerken ist noch, daß der Fe-II-Phenanthrolinkomplex, sobald er sich gebildet hat, ziemlich säurefest ist.[3] Exakte Messungen darüber wurden vom Verfasser durchgeführt und werden in einer Arbeit über die Vanadium-Bestimmung mit o-Phenanthrolin veröffentlicht werden. Ein gewisser Säuregehalt der Anfangslösung scheint sogar, wie aus Versuch 1 hervorgeht, erwünscht zu sein, da er die Bildung der Eisenhydrate verhindert. Diese letzteren setzen sich nur langsam mit dem Reagens um bzw. können unter Umständen auch teilweise der Reaktion entzogen werden. Die anfangs geschilderten Eisen-Bezugslösungen enthielten einen Säurezusatz von 10 ml HCl konz. auf ein Liter. Dennoch konnte auch hier, nach längerem Stehen, eine geringe Hydratisierung des Eisen-Ions bemerkt werden, was sich durch ein geringes Absinken der Extinktionswerte äußerte.

Das Arbeiten mit einer Pufferlösung vom $p_H = 5{,}9$ ist daher bereits bedenklich. Auch die in der entsprechenden Literatur[6-8] angegebenen Vorschriften sind in der Weise abzuändern, daß man das Reagens prinzipiell nicht erst nach Pufferzusatz oder teilweiser Neutralisation zusetzt, sondern vorher (also in die noch saure Probe).

Versuche über den Einfluß des Fluorid-Ions.

Versuchserie A. 100 γ Fe und eine bestimmte Menge F'-Ion werden in einen 100 ml Maßkolben gebracht + 5 ml Na_2SO_3 (5%ig) + 3 ml o-Phenantrolinlösung (1%ig) + 5 ml Azetatpuffer ($p_H = 5{,}9$; m/10); dann auf 100 ml aufgefüllt und kolorimetriert. Schichtdicke 15 mm. Lichtfilter Blau BG 5.

γ/ml Fe	γ/ml F′	E
1,00	—	0,179
1,00	1,00	0,179
1,00	10,00	0,179
1,00	50,00	0,178
1,00	50,00	0,178*

* Probe nach Zusatz von F′ aufgekocht.

Bei Zusatz von F′ reagiert Phenantrolin mit Fe II viel träger und die höchste Extinktion tritt erst allmählich auf. Ein wesentlicher Fehler tritt aber bei Anwesenheit nicht all zu großer Fluorid-Mengen nicht auf, vorausgesetzt, daß man die Beendigung der Reaktion abwartet. Ein Zusatz von 1000 γ/ml F′ ergab nach einer Wartezeit von 6 h eine Extinktion von 0,137 (Statt 0,180).

Versuchserie B. 400 γ Fe werden in einem Platintiegel mit 1 ml H_2SO_4 (ca. 35%ig) + 10 bis 15 ml H_2F_2 versetzt und bis zum SO_3-Rauchen eingedampft. Darauf wird der Inhalt des Tiegels mit Wasser aufgenommen und auf 100 ml aufgefüllt. 25 ml dieser Lösung werden herauspipettiert, mit den bereits angegebenen Mengen an Reagenzien versetzt, wiederum auf 100 ml aufgefüllt und kolorimetriert. Lichtfilter Blau BG 5. Schichtdicke 15 mm.

Probe 1. $E = 0{,}036$,
Probe 2. $E = 0{,}094$,
Probe 3. $E = 0{,}065$.

Derselbe Versuch mit reiner Fe-Lösung ohne Abrauchen ergibt eine Extinktion von 0,179.

Versuchserie C. Ausführung wie B nur ohne H_2F_2-Zusatz.

Probe 1. $E = 0{,}055$,
Probe 2. $E = 0{,}018$, Sollwert $E = 0{,}179$
Probe 3. $E = 0{,}018$.

Derselbe Versuch mit mehr Schwefelsäure ergab nach stärkerem Abrauchen $E = 0{,}145$ und 0,136, also ebenfalls zu niedrige Extinktionswerte.

Versuchserie D. Ausführung wie Serie C. Nach Auftreten der SO_3-Dämpfe wird aber abkühlen gelassen, etwas HCl 1 : 1 zugesetzt und aufgekocht.

Probe 1. $E = 0{,}032$, Sollwert $E = 0{,}179$
Probe 2. $E = 0{,}075$.

Aus diesen Versuchen geht hervor, daß ein Aufschließen des Quarzes durch Abrauchen mit Flußsäure und Schwefelsäure allein, wie es bei der Bestimmung vieler anderer Elemente durchgeführt wird und gute Ergebnisse liefert,[14] bei der Bestimmung von Eisen nicht statthaft ist. Es entstehen hier Eisenoxyde, die selbst in Säuren nicht vollständig löslich sind.

Versuche mit Kaliumpyrosulfat-Aufschluß.

Versuchserie A. Verschiedene Mengen an Eisenlösung werden in einem Platintiegel mit 1 ml H_2SO_4 (ca. 35%ig) + ca. 15 ml H_2F_2 versetzt, zur Trockene abgeraucht und schwach geglüht. Der Rückstand wird mit 0,8 g Kaliumpyrosulfat aufgeschlossen, im Wasser gelöst und nach Zusatz von 1 bis 2 ml HCl verd. (1 : 1) auf 100 ml aufgefüllt. 25 ml dieser Lösung werden im 100 ml Kolben mit 5 ml Na_2SO_3-Lösung (5%ig) + 1 ml o-Phenanthrolin-Lsg. (1%ig) + 5 ml Azetatpuffer ($p_H = 4{,}9$; m/10) versetzt, auf 100 ml aufgefüllt und kolorimetriert. Lichtfilter BG 5. Schichtdicke 15 mm.

Die den Extinktionen entsprechenden Werte werden auf der Eichkurve (Abb. 1) abgelesen, mit vier multipliziert und von diesem Wert der in einem Sonderversuch bestimmte Eisengehalt der verwendeten Reagenzien von 12 γ abgezogen.

Vorgelegt γ Fe	E	entspricht γ Fe	gefunden γ Fe	$-12\,\gamma$	% Fehler
400	0,185	103	412	400	—
400	0,182	101	404	392	— 2
200	0,100	52,5	210	198	— 1

Versuchserie B. Zu einer bestimmten Menge eines vollkommen eisenfreien Quarzes wird eine bestimmte Menge Fe-Lösung zugesetzt und weiter nach der unter A. geschilderten Weise behandelt.

g Quarz	vorgelegt γ Fe	E	entspricht γ Fe	gefunden γ Fe	$-12\,\gamma$	% Fehler
0,1322	400	0,183	102	408	396	— 1
0,1336	400	0,184	103	412	400	—
0,1501	300	0,141	76,5	310	298	— 0,7

Versuche, den Quarz mit Kalium-Natrium-Carbonat aufzuschließen und dann nach Ansäuern das Fe direkt zu bestimmen, ergaben wegen der Bildung von Eisenoxyden (auch im Quarz liegt ja schließlich das Fe als Fe_2O_3 bzw. Fe_3O_4 vor) etwas zu niedrige Werte. Eine Behandlung der Schmelze mit etwas stärkerer Säure ist, wenn sie auch eventuell zur Lösung der Oxyde führen sollte, nicht statthaft, da es durch die sich abscheidende Kieselsäure zu Störungen kommen könnte.

Zusammenfassung.

Unter Verwendung von o-Phenantrolin-Hydrochlorid als Reagens wurde eine genaue Vorschrift zur kolorimetrischen Eisenbestimmung im Quarz ausgearbeitet. Nach Feststellung der besten Arbeitsbedingungen

und möglichen Fehlerquellen wurde diese Methode an Hand eines praktischen Beispiels untersucht. Sie erweist sich als den in der Glasindustrie üblichen Schiedsmethoden zur Bestimmung des Eisens in Glas und Quarzsanden vollkommen ebenbürtig.

Summary.

By the use of *o*-phenanthroline hydrochloride as reagent, an exact procedure was developed for the colorimetric determination of iron in quartz. After establishing the best working conditions and possible sources of error, the method was tried out on a practical example. It was shown to be fully the equal of the usual umpire methods employed in the glass industries for the determination of iron in glass and quartz sands.

Résumé.

Par emploi du chlorhydrate d'*o*-phénanthroline comme réactif, on élabore un mode opératoire précis pour le dosage colorimétrique du fer dans le quartz. Après établissement des meilleures conditions de travail et des sources d'erreur possibles, cette méthode a été mise au point sur un exemple pratique. Elle convient pour des méthodes de séparation en usage dans l'industrie verrière pour le dosage du fer dans le verre et les sables quartzeux d'excellente qualité.

Literatur.

[1] *W. Knapp*, Ergänzungsband zum Laboratoriumsbuch für die Glasindustrie, Halle/S 1931.

[2] *F. Blau*, Monatsh. Chem. **19**, 647 (1898).

[3] *G. H. Walden, L. P. Hammett* & *R. P. Chapman*, J. Amer. Chem. Soc. **53**, 3908 (1931).

[4] —, J. Amer. Chem. Soc. **55**, 2649 (1933).

[5] *A. Gaines, L. P. Hammett* & *G. H. Walden*, J. Amer. Chem. Soc. **58**, 1668 (1936).

[6] *L. G. Saywell* & *B. B. Cunningham*, Ind. Engng. Chem., Analyst. Ed. **9**, 67 (1937).

[7] *A. Thiel, E. van Hengel* und *H. Heinrich*, Ber. dtsch. chem. Ges. **70**, 2491 (1937), Ber. dtsch. chem. Ges. **71**, 756 (1938).

[8] *A. Thiel*, Absolutkolorimetrie, Walter de Gruyter, Berlin 1939.

[9] *Gustav Kortüm*, Kolorimetrie und Spektralphotometrie, Verlag Julius Springer, Berlin 1942, S. 88.

[10] *John Eggert*, Lehrbuch der physikalischen Chemie, Verlag S. Hirzel, Leipzig 1944, S. 524.

[11] *B. Lange*, Kolorimetrische Analyse. Verlag Chemie, Berlin.

[12] Réactifs pour l'analyse qualitative minérale. II. Rapport, Wepf & Cie, Bâle.

[13] *P. Wenger* und *R. Duckert*, Helv. Chim. Acta **27**, 757 (1944).

[14] *A. Gottlieb*, Über die Bestimmung kleiner Mengen (Spuren) von Cu, Mn und Cr in den gebräuchlichsten Glassorten und in den Silikaten. Dissertation, Graz, Technische Hochschule.

Aus dem Institut für Mikrochemie und Geochemie der Technischen Hochschule Graz.

Colorimetrische Bestimmung von Mangan in Gläsern.

I. Bestimmung mit Kaliumperjodat.

Von

Friedrich Hecht und Anatol Gottlieb.

Mit 1 Abbildung.

(Eingelangt am 24. April 1950.)

Die colorimetrischen Bestimmungsmethoden des Mangans beruhen in der Regel auf der Oxydation des farblosen Mn(II)-Ions zum Permanganat-Ion. Diese Oxydation geschieht in folgender Weise*:

1. Mit Bleidioxyd in stark salpetersaurer Lösung[1]. Dabei muß aber überschüssiges Bleidioxyd durch Filtration, Zentrifugieren oder langsame Sedimentation entfernt werden. Auch entsteht bei der für den vollständigen Verlauf der Oxydationsreaktion erforderlichen Siedetemperatur die Gefahr, daß sich die Permanganatlösung bei längerem Kochen wieder zersetzt und in nicht reversibler Weise Braunstein abscheidet.

2. Durch Oxydation mit Kalium- oder Ammoniumpersulfat unter Benutzung von Silbernitrat als Katalysator[2]. Auch diesem Verfahren werden verschiedene Nachteile zugeschrieben, vor allem unvollständige Oxydation; Bildung von unlöslichem Silberchlorid im Falle der Anwesenheit von Chloriden, was zu störenden Trübungen führt; schließlich Bildung von Gasbläschen.

3. Als sehr genaues und empfindliches Verfahren wird die colorimetrische Manganbestimmung unter Oxydation zu Permanganat mit Hilfe von Natriumwismutat bezeichnet[3]. Da jedoch das überschüssige Natriumwismutat abfiltriert werden muß, besteht bei den in Gläsern vorliegenden sehr kleinen Manganmengen möglicherweise die Gefahr von Manganverlusten.

---

* Eine vollständige Aufzählung des zugehörigen Schrifttums müßte heute bereits den Charakter eines Sammelreferates aufweisen. Wir begnügen uns deshalb hier mit einigen wenigen Angaben, in erster Linie solchen der ursprünglichen Literatur des Themas.

4. Die Oxydation zu Permanganat kann auch mit Kaliumperjodat erfolgen[4]. Diese Methode wird von *A. W. Groves*[5] für die Anwendung in der Gesteinsanalyse empfohlen und hat sich in der Hand des einen von uns dabei bewährt. Auch bei der Manganbestimmung in Wässern sowie in tierischen und pflanzlichen Produkten wurden von anderen Autoren mit dieser Methode gute Ergebnisse gewonnen[6]. Es spielt sich dabei folgende Reaktion ab:

$$2\,Mn^{\cdot\cdot} + 5\,JO_4' + 3\,H_2O = 2\,MnO_4' + 5\,JO_3' + 6\,H^{\cdot}.$$

Experimenteller Teil.

A. Reine Manganlösungen.

Wir bedienten uns bei unseren Untersuchungen* des bekannten lichtelektrischen Universalcolorimeters von Dr. *B. Lange*. Da das Maximum der Extinktion der Permanganatlösung bei 526 mμ liegt, wurde das Lichtfilter „Grün VG 9" verwendet.

Zur Bereitung einer Mangan-Standardlösung wurden auf 1 l destilliertes Wasser 4,0606 g $MnSO_4 \cdot 4\,H_2O$ (Merckscher Präparat, p. a.) gelöst. Zwei Bestimmungen als Mn_3O_4 ergaben 1,014 g Mn l und 1,013 g Mn/l; zwei weitere Bestimmungen als $Mn_2P_2O_7$ lieferten etwas niedrigere Werte, nämlich 1,004 g Mn/l und 1,007 g Mn l. Da colorimetrische Messungen nur schwer auf weniger als 1% Genauigkeit gesteigert werden können, wurde eine Konzentration dieser Lösung von praktisch 1 g $Mn^{\cdot\cdot}$/l zugrunde gelegt. Durch Verdünnung wurden aus dieser Stammlösung weitere Lösungen mit 20 γ/ml, 10 γ ml, 5 γ/ml und 1 γ/ml hergestellt. Mit diesen Lösungen wurden eine Reihe von Bestimmungen in folgender Weise ausgeführt:

Die Manganlösung wurde in einem 100-ml-Meßkolben mit 10 ml konz. Schwefelsäure und 0,2 bis 0,4 g Kaliumperjodat versetzt, eine Minute lang gekocht**, 5 bis 10 Minuten lang stehengelassen, dann abgekühlt, mit doppelt destilliertem Wasser*** auf 100 ml aufgefüllt und colorimetriert. Die Oxydation ist sicher und vollständig, wenn genügend freie Säure zugegen ist, um die Fällung von Perjodaten des Mangans, bzw. anderer gleichzeitig anwesender Elemente zu verhindern. Zweckmäßig fügt man zur Probe erst die Säure zu und vermischt. Dann erst wird das Kaliumperjodat zugesetzt und die Lösung unter Umschütteln langsam erhitzt, bis sich das ganze Kaliumperjodat gelöst hat. Anschließend wird

* Diese wurden in den Jahren 1944 und 1945 ausgeführt.

** Das Volumen der Probe vor dem Kochen darf keinesfalls mehr als die Hälfte des Kolbens betragen, um Spritzen zu vermeiden.

*** Das doppelt destillierte Wasser wird bei der ersten Destillation zwecks Zerstörung organischer Substanzen mit ein wenig Kaliumpermanganat versetzt. Die Küvetten des Colorimeters wurden erst mit Chromschwefelsäure, dann mit dem doppelt destillierten Wasser gereinigt.

die Probe zum Sieden erhitzt. Die Ergebnisse der Bestimmungsreihe sind in der Abb. 1, Kurve I, ausgewertet. Die schwache Krümmung dieser Kurve ist durch die verhältnismäßig geringe Selektivität des Filters bedingt, wodurch ein mittlerer Extinktionskoeffizient $\bar{\varepsilon}$ auftritt.

Einige Versuche wurden mit der Quecksilberlampe und dem Quecksilberfilter Grün (546 mμ) in der Erwartung vorgenommen, daß infolge der erhöhten Selektivität des Lichtes und des größeren ε die Kurve steiler

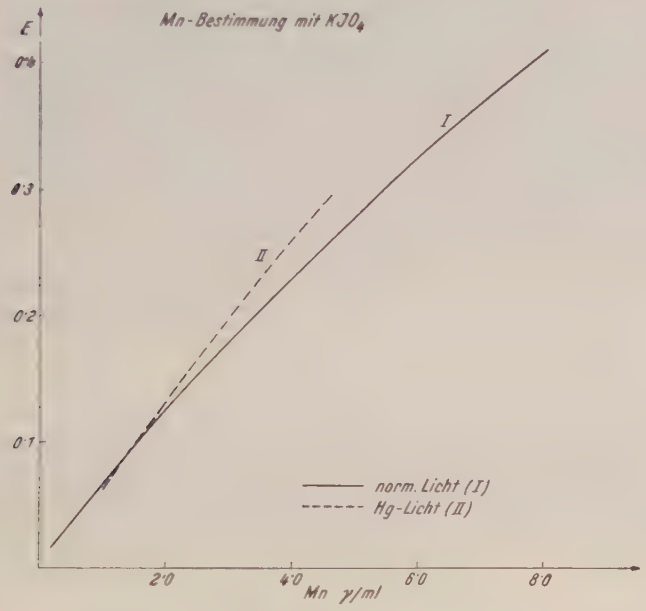


Abb. 1.

und gestreckter werden würde. Dies bewahrheitete sich (Kurve II in Abb. 1). Da jedoch der Unterschied im gewählten Bereich nur sehr gering war, wurde bei den weiteren Versuchen wieder das Normallicht verwendet.

B. Einfluß von Fremdionen.

Es wurden des weiteren einige Elemente, die durch die Färbung ihrer Ionen die Bestimmung des Mangans hätten stören können, auf ihren Einfluß untersucht bzw. die Grenzen bestimmt, bis zu denen sie die Manganbestimmung ohne besondere Maßnahmen ermöglichen.

1. Fe(III)-Ion.

Aus $FeSO_4 \cdot 7\,H_2O$ (Merckssches Präparat, p. a.) wurde durch Oxydation mit Salpetersäure eine Eisen(III)-Lösung hergestellt und von ihr

wechselnde Mengen zu einer Probe von 200 γ Mangan in 100 ml zugefügt (Tabelle 1).

Tabelle 1.

Filter VG 9 Grün; 100-ml-Küvette (Schichtdicke 34 mm); 2 γ Mn/ml zugefügt.

Angewandte Fe(III)-Menge in γ/ml..	10	50	100
Extinktion E	0,125	0,125	0,125

Der bei allen drei Eisenkonzentrationen gefundene E-Wert stimmte völlig mit dem der reinen Mangan(II)-Lösung überein, so daß demnach auch ein Mengenverhältnis Fe(III): Mn(II) = 50 : 1 die colorimetrische Manganbestimmung nicht stört*. Für die in Gläsern vorliegenden Verhältnisse genügt dies vollkommen. Interessanterweise verläuft die Oxydation des Mangans zu Permanganat in Gegenwart von Eisen viel langsamer. *Willard* und *Greathouse* (l. c.) empfehlen bei Gegenwart beträchtlicher Eisenmengen wegen der entstehenden Perjodate den Zusatz größerer Mengen Schwefelsäure bzw. Phosphorsäure.

Eine Möglichkeit, den Einfluß des Eisen(III)-Ions auszuschalten, bestand darin, bei höheren Eisengehalten die oxydierte Probe in zwei Teile zu teilen (bzw. zwei aliquote Teile davon zu entnehmen), dann die Permanganatfärbung in dem einen Teil mit Natriumacid[7] unter Schonung der Eisen(III)-Färbung zum Verschwinden zu bringen, mit dieser Probe den Nullpunkt des Instrumentes einzustellen und nach dieser Einstellung die Extinktion des zweiten Teiles der Probe zu bestimmen. Versuche in dieser Richtung lieferten vorzügliche Ergebnisse. Man könnte auch mit Phosphorsäure entfärben, doch erwies sich dies bei Gläsern im allgemeinen als unnötig.

2. *CrO_4''-Ion.*

Zusatz reiner Chromatlösung lieferte die Ergebnisse der Tabelle 2.

Tabelle 2.

Filter VG 9 Grün; 100-ml-Küvette (Schichtdicke 34 mm); 2 γ Mn/ml zugefügt.

Angewandte Cr-Menge in γ/ml	50	100
Extinktion E gegen Wasser	0,165	0,190
Extinktion E' gegen mit NaN_3 entfärbte Probe	0,122	0,115

Da die Extinktion für reine Kaliumpermanganatlösung im vorliegenden Falle 0,125 wäre, ist noch eine Cr-Konzentration von rund 50 γ Cr/ml annähernd zulässig, falls man am Instrument den Nullpunkt auf die mit

* Dies gilt ebenso wie bei den übrigen als etwaige Störer untersuchten Elementen nur für das angewandte Filter VG 9 Grün. In anderen Spektralbereichen können die Verhältnisse anders werden.

Natriumacid entfärbte Probe einstellt. Höhere Chromgehalte müssen kompensiert werden, doch wird dies bei den in Gläsern vorliegenden Verhältnissen kaum notwendig sein.

3. Co(II)-Ion.

Tabelle 3.

Filter VG 9 Grün; 100-ml-Küvette (Schichtdicke 34 mm); 2 γ Mn/ml zugefügt.

Angewandte Co-Menge in γ/ml.....	10	50
Extinktion E gegen Wasser.....	0,125	0,130
Extinktion E' gegen mit NaN_3 entfärbte Probe	0,122	0,120

Da bei der Kontrolle der Küvetten die mit der entfärbten Lösung verwendete Küvette, wenn sie mit reinem Wasser gefüllt wurde, gegenüber der Küvette, die mit der auf Extinktion zu prüfenden Probe gefüllt war, eine Differenz von E = 0,003 zeigte, sind die Werte der Tabelle 3 in der dritten Horizontalreihe um 0,003 zu erhöhen und nähern sich daher bzw. erreichen den richtigen Wert 0,125.

4. Ni(II)-Ion.

Tabelle 4.

Filter VG 9 Grün; 100-ml-Küvette (Schichtdicke 34 mm); 2 γ Mn/ml zugefügt.

Angewandte Ni-Menge in γ/ml....	10	20	50
Extinktion E gegen Wasser*	0,125	0,125	0,125

Nickel stört daher die Manganbestimmung nicht.

C. Manganbestimmung in Gläsern.

1. Kalkglas.

1 g Probe wurde in bekannter Weise mit Flußsäure und Schwefelsäure aufgeschlossen**. Nach Filtrieren des ausgeschiedenen Calciumsulfats, Auswaschen und Oxydation wurde mit destilliertem Wasser auf 100 ml aufgefüllt und 25 ml davon in gewohnter Weise colorimetriert. Die Einstellung des Instrumentes erfolgte mittels einer mit derselben Probelösung gefüllten Küvette. Die gemessenen Extinktionen E = 0,066 und 0,063 entsprachen unter Benützung der Kurve I (Abb. 1) 98 γ bzw. 95 γ Mangan, im Mittel also 96,5 γ in 25 ml Probelösung, d. i. 386 γ Mn

* Die Einstellung des Meßinstrumentes bei diesen Nickelkonzentrationen gegen eine entfärbte Probe ist nicht unbedingt notwendig.

** *Berzelius*-Aufschluß! Die Flußsäure war aus einer Platinretorte einmal über Permanganat und hierauf noch zweimal ohne Permanganatzusatz destilliert worden.

in 100 ml Probelösung (Gesamtmenge der letzteren) und damit in 1 g Glas: 0,0386% Mn.

Nun wurden auf je 1 g Glas 200 γ Mn zugefügt und die Bestimmung wiederholt. Es waren dabei 0,059% Mn zu erwarten.

Tabelle 5.

Mn-Gehalt in 1 g Kalkglas nach Zusatz von je 200 γ Mn.			
Extinktion E	0,098	0,096	0,092
Daraus berechnete Gesamtmenge Mn (γ Mn in 1 g Einwaage)	608	592	572
Prozent Mn in der Glasprobe.....	0,061	0,059	0,057

Daraus berechnet sich der Mittelwert: 590,6 γ = 0,059% Mn in völliger Übereinstimmung mit dem zu erwartenden Wert.

2. Bleiglas.

Die Versuche wurden analog jenen mit dem Kalkglas angestellt. Die gemessenen Extinktionen von 0,031 bzw. 0,033 je Viertel der Gesamteinwaage entsprachen 172 γ Mn im ganzen = 0,017% Mn bzw. 184 γ Mn = = 0,018% Mn.

Auch in diesem Falle wurden zu je 1 g Glas 200 γ Mn zugefügt und die Bestimmungen wiederholt.

Tabelle 6.

Mn-Gehalt in 1 g Bleiglas nach Zusatz von je 200 γ Mn.		
Extinktion E	0,067	0,065
Daraus berechnete Gesamtmenge Mn (γ Mn in 1 g Einwaage)	400	393
Prozent Mn in der Glasprobe.....	0,040	0,039

Der Mittelwert betrug also 396,5 γ = $0{,}039_7$% Mn gegenüber einem Sollwert von 378 γ Mn = $0{,}037_8$% Mn.

3. Jenaer Geräteglas Nr. 1.

Die Einwaage, die in gleicher Weise behandelt wurde, betrug nur 0,5 g. In aliquoten Teilen von je 25 ml (von 100 ml Gesamtlösung) wurden die Extinktionen zu 0,013 bzw. 0,013 übereinstimmend gemessen, was in beiden Fällen 120 γ Mn in 1 g Glas = 0,012% Mn entsprach.

Es wurden hierauf zu 1 g Glas 800 γ Mn zugefügt und in je einem Viertel der Gesamtlösung (25 ml) zwei Bestimmungen ausgeführt, welche die Extinktionen 0,145 bzw. 0,144 lieferten, entsprechend 936 γ Mn/g = = 0,094% Mn bzw. 928 γ Mn/g = 0,093% Mn: Mittelwert 932 γ Mn/g = = 0,093% Mn entsprechend einem Sollwert von 920 γ Mn/g = = 0,092% Mn.

4. Jenaer Geräteglas Nr. 2.

Die gefundenen Mangangehalte des Bleiglases und des Geräteglases sind so gering, daß ihre Werte durch Extrapolation der Kurve I in Abb. 1 gewonnen werden mußten. Die Extinktionen waren zu gering, um eine große Genauigkeit der Messungen erwarten zu lassen. Durch Hinzufügen von Mangan kamen die Extinktionen in einen besser meßbaren Bereich zu liegen. Aus diesen Überlegungen heraus wurde noch eine Manganbestimmung im Geräteglas Nr. 2 ausgeführt. Es wurde einerseits eine Einwaage von 5 g verwendet, anderseits, da der Mangangehalt dieses Glases, selbst bei der angewandten großen Einwaage, noch zu klein war, um eine ausreichende Extinktion hervorzurufen, noch vor dem Aufschluß selbst 100 γ Mangan in Lösung zugefügt. Nach Aufschluß und Filtration wurde die Lösung auf 100 ml aufgefüllt, wovon 50 ml nach Oxydation des Mangans zu Permanganat colorimetriert wurden. Der Rest der Probe wurde wieder auf 100 ml aufgefüllt und zur Einstellung des Instrumentes benutzt.

Tabelle 7.

Extinktion E	0,076	0,084
Daraus berechnete Gesamtmenge Mn (γ Mn in 5 g Glas abzüglich 100 γ)	126	152
Prozent Mn in der Glasprobe.....	$0{,}025_2$	$0{,}030_4$

Daraus berechnete sich ein Mittelwert von 0,028% Mn, der später nach einer anderen Methode bestätigt wurde*.

Zusammenfassung.

Es wird ein colorimetrisches Verfahren zur Ermittlung kleiner Mangangehalte in Gläsern beschrieben, das auf der Oxydation des Mangans mit Kaliumperjodat zu Permanganat beruht. Das *Lambert-Beer*sche Gesetz ist innerhalb eines Konzentrationsbereiches von 0,5 bis 5 γ Mn/ml ziemlich gut erfüllt. Wenn mit dem *Lange*schen Universalcolorimeter, dem beigegebenen Grünfilter VG 9 und der gebräuchlichen 100-ml-Küvette (Schichtdicke 34 mm) bei Normallicht gearbeitet wird, ist die Kurve reproduzierbar. Eine Schwankung der Extinktion um 0,002 entspricht einem Fehler von 4 γ Mn/100 ml. Die Verwendung der Quecksilberlampe und des entsprechenden Quecksilberlichtfilters bringt keine bedeutende Verbesserung mit sich. Die Extinktionskurve wurde bereits von anderen Forschern eingehend untersucht[8]. Das Extinktionsmaximum liegt bei 526 mμ. Die so ermittelte Empfindlichkeit der Reaktion ist daher verhältnismäßig niedrig, so daß man genötigt ist, große Probeneinwaagen zu verwenden. Es wurde daher der Versuch unternommen, mit Hilfe eines organischen Reagens eine empfindlichere Methode der colorimetrischen Manganbestimmung auszuarbeiten (siehe die folgende Arbeit).

* *A. Gottlieb* und *F. Hecht*, siehe die folgende Arbeit.

Summary.

A colorimetric method for determining small manganese contents in glasses is described; it is based on the oxidation of the manganese to permanganate by means of periodate. The *Lambert-Beer* law is satisfied fairly well within a concentration range of 0,5 to 5 γ Mn/ml. If the *Lange* universal colorimeter, fitted with the green filter VG 9 and the customary 100 ml cell (layer thickness 34 mm), is used under normal light, the curve is reproducible. A variation of the extinction by 0,002 corresponds to an error of 4 γ Mn/100 ml. The use of the mercury lamp and of the corresponding mercury light filter does not produce any marked improvement. The extinction curve had previously been thoroughly studied by other workers[8]. The extinction maximum is situated at 526 mμ. Consequently the sensitivity of the reaction determined in this way is relatively low, so that it is necessary to take large samples. Hence the effort was made to work out a more sensitive method for the colorimetric estimation of manganese with the aid of an organic reagent (see the succeeding study).

Résumé.

On décrit un procédé colorimétrique de dosage de petites quantités de manganèse dans les verres, qui repose sur l'oxydation en permanganate par le periodate de potassium. La loi de *Lambert-Beer* est assez bien suivie dans le domaine de concentration de 0,5 à 5 γ de manganèse par ml. Lorsqu'on opère avec le colorimètre universel de *Lange* muni d'un filtre vert VG 9 et de la cuve de 100 ml (épaisseur de la couche: 34 mm), en lumière naturelle, la courbe est reproductible. Une variation de 0,002 dans l'extinction correspond à une erreur de 4 γ de manganèse dans 100 ml. L'emploi de la lampe à vapeur de mercure et du filtre correspondant pour cette lumière n'apporte en soi aucune amélioration. La courbe d'extinction a déjà été expérimentée en détail par d'autres chercheurs[8]. Le maximum d'extinction se produit pour 526 mμ. La sensibilité constatée pour la réaction est donc relativement basse, ce qui oblige à avoir des prises d'essai importantes. On a alors entrepris une recherche pour mettre au point une méthode de dosage colorimétrique du manganèse (voir le travail suivant), plus sensibles, à l'aide d'un réactif organique.

Literatur.

[1] *W. Crum*, Ann. **55**, 219 (1845). — *P. Pickard*, C. r. acad. sci., Paris **75**, 1821 (1872). — *G. Bertrand*, Bull. soc. chim. France (4) **9**, 361 (1911). — S. auch *B. Lange*, Kolorimetrische Analyse, Verlag Chemie, Berlin. 1941. S. 143.

[2] *H. Marshall*, Chem. News **83**, 76 (1901). — S. auch *B. Lange*, l. c., S. 143.

[3] *L. Schneider*, Z. analyt. Chem. **32**, 367 (1893). — *R. A. Gartner* und *C. O. Rost*, Ind. Engng. Chem. **4**, 522 (1912). — *H. Pauschardt* und *R. Bauer*, Zentrale für wissenschaftliches Berichtwesen über Luftfahrtforschung, Forschungsber. F. B. 665. — *T. R. Cunningham* und *R. W. Coltman*, Ind. Engng. Chem. **16**, 58 (1924). — *H. Schurk* und *N. Konopik*, Österr. Chemiker-Ztg. **51**, 63 (1950). — S. auch *B. Lange*, l. c., S. 144.

[4] *H. H. Willard* und *L. H. Greathouse*, J. Amer. Chem. Soc. **39**, 2366 (1917). — S. auch *B. Lange*, l. c., S. 144.

[5] *A. W. Groves*, Silicate Analysis. Th. Murby & Co., London, 1937.

[6] *M. B. Richards*, Analyst **55**, 554 (1930). — *J. T. Skinner* und *W. H. Peterson*, J. Biol. Chem. **88**, 347 (1930).

[7] *G. P. Rowland* jun., Ind. Engng. Chem., Analyt. Edit. **11**, 442 (1939).

[8] *I. P. Mehlig*, Ind. Engng. Chem., Analyt. Edit. **11**, 274 (1939). — *G. P. Rowland* jun., l. c. — *B. Lange* u. *C. Schusterius*, Z. physik. Chem. A **159**, 295 (1932).

Aus dem Institut für Mikrochemie und Geochemie der Technischen Hochschule Graz.

Colorimetrische Bestimmung von Mangan in Gläsern.

II. Bestimmung mit Formaldoxim.

Von

Anatol Gottlieb und Friedrich Hecht.

Mit 1 Abbildung.

(Eingegangen am 28. April 1950.)

In Fortführung der Untersuchungen zur colorimetrischen Bestimmung des Mangans in Gläsern* schien uns das von *G. Denigès*[1] empfohlene Manganreagens Formaldoxim von Interesse. Auf Grund der Arbeiten von *C. P. Sideris*[2] war eine ausreichende Selektivität dieses Reagens zu erwarten. Formaldoxim gibt demnach mit zweiwertigem Mangan-Ion eine orangefarbene bzw. nach anderen Forschern eine weinrote Färbung: Grenzkonzentration 1:20000000[3].

Für unsere Untersuchungen benützten wir dieselben Mangan-Stammlösungen wie für die frühere Arbeit über die colorimetrische Manganbestimmung mittels Kaliumperjodats. Auch das lichtelektrische Universalcolorimeter von Dr. *B. Lange* wurde wieder verwendet.

A. Allgemeines.

1. Bereitung des Reagens.

Diese erfolgte nach *C. P. Sideris* (l. c.), jedoch mit dem Unterschiede, daß nur die Hälfte der von diesem Autor vorgeschriebenen Reagenzienmengen verwendet wurde, so daß die Konzentration nur halb so groß war. 10 g Paraformaldehyd und 23,5 g Hydroxylaminsulfat wurden in einem kleinen Erlenmeyerkolben mit 100 ml destilliertem Wasser versetzt und unter Umschütteln bis zur klaren Auflösung erhitzt. Das Reagens erwies sich als über mehrere Wochen vollkommen haltbar.

---

* Vgl. die vorausgehende Arbeit (S. 329).

2. Einfluß der Alkalinität.

Wir stellten fest, daß ein Zusatz von 1 ml 25%igem Ammoniak zu 100 ml Lösungsvolumen ausreicht. Eine größere Alkalinität schadet aber nicht, so daß bei den weiteren Untersuchungen 5 ml 25%ige Ammoniaklösung auf 100 ml zugegeben wurden.

3. Beständigkeit der Färbung; Reaktionsgeschwindigkeit.

1 ml des Reagens ist ausreichend, ein Überschuß stört nicht. Mit höherem Reagenszusatz steigen die Werte zwar scheinbar an, doch ist dies durch den Reagenszusatz selbst verursacht, wenn der Nullpunkt des Instruments gegen reines Wasser eingestellt wird.

4. Maximum der Extinktion.

Von den geprüften Lichtfiltern Rot RG 2, Gelb GG 11, Grün VG 9, Blaugrün BG 7 und Blau BG 5 erwies sich das Lichtfilter Blau BG 5 als dasjenige, welches die größte Extinktion bewirkte.

Die russischen Forscherinnen *Peschkowa* und *Owssjannikowa*[4] empfehlen, auf den Reagenszusatz folgend, unverzüglich die Alkalizugabe in Form von Ammoniak, Kalilauge, Natronlauge oder auch Natriumcarbonat, da sonst die Färbung nicht charakteristisch und auch nicht beständig ist. Bei unseren Versuchen war schon nach einer Minute Wartezeit die maximale Extinktion erreicht (*C. P. Sideris*[2] berichtet von einer Wartezeit von 20 Minuten). Sie war auch nach 16 Stunden noch völlig unverändert.

5. Befolgung des *Lambert-Beer*schen Gesetzes.

Die mit dem Filter Blau BG 5 aufgenommene Extinktionskurve verläuft vollkommen gestreckt (Tabelle 1).

Tabelle 1.

Filter Blau BG 5; verschiedene Mn-Konzentrationen; 5 ml konz. NH_3; 100-ml-Küvette; Schichtdicke 34 mm.

Mn in γ/100 ml .	5	10	25	50	75	100
Extinktion E ...	0,036	0,058	$0{,}133_5$	0,252	0,367	0,479

Wenn dabei der Wert 0,05 γ Mn/ml als für die praktische Arbeit noch verwendbar angesehen werden kann, so ist damit die oben angegebene Grenzkonzentration 1:20000000 erreicht. Da bei dem Versuch mit halber Mangankonzentration, also 0,025 γ/ml, schon eine gewisse Trägheit der Reaktion bemerkbar war, scheint eine quantitative Manganbestimmung mit Formaldoxim bei noch geringerer Konzentration selbst dann, wenn eine größere Schichtdicke angewendet wird, kaum möglich.

6. Einfluß der Temperatur.

Bei sämtlichen in der folgenden Arbeit beschriebenen Versuchen wurde kein Einfluß der Temperatur innerhalb der üblichen Grenzen bemerkt.

B. Einfluß von Fremdelementen.

1. Maskierung des Eisens.

G. Denigès[1] beschreibt in dieser Hinsicht nur die rein qualitativen Erscheinungen. Er stellt fest, daß Formaldoxim außer mit Mangan auch noch mit Kupfer, Eisen, Kobalt und Nickel reagiert, beschreibt diese Reaktionen kurz, gibt jedoch nicht an, wie man diese Elemente maskieren könnte. *Peschkowa* und *Owssjannikowa*[4] scheiden bei Stahlanalysen alle diese Elemente ab, wenn ihr Mengenverhältnis zu Mangan größer als 1:1 ist. Wenngleich die als störend angegebenen Elemente meist für die Glasanalyse weniger in Frage kommen, so befindet sich unter ihnen auch das Eisen, das bei jeder Glasanalyse anzutreffen und ohne dessen Ausschaltung eine Manganbestimmung in Glas daher undenkbar ist, da Formaldoxim auch für Eisen ein ziemlich empfindliches Reagens ist. *C. P. Sideris*[2] schlägt die Überführung des Eisens in einen Weinsäure- oder Cyankomplex vor. Wir fanden, daß bei Anwendung von Weinsäure wegen der unter Umständen in Betracht kommenden Eisenmengen ein verhältnismäßig größerer Weinsäurezusatz erforderlich sein kann. Zumal jedoch Weinsäure nicht alle störenden Elemente maskieren kann, erweckte in erster Linie *Sideris'* Vorschlag der Maskierung des Eisens mit CN'-Ion unser Interesse. Wir mußten aber feststellen, daß immer zumindest Spuren von Eisen nicht maskiert werden, die dann mit dem Reagens reagieren. Eine solche Maskierung des Eisens in basischem Medium, wie *Sideris* angibt, ist überhaupt nicht möglich. Erst nachdem das Eisen zunächst in einen Weinsäurekomplex übergeführt worden war, gelang uns die quantitative Überführung in einen Cyanidkomplex. Weiterhin zeigte sich, daß das Reagens mit dem überschüssigen CN'-Ion im Laufe der Zeit eine Gelbfärbung bildet, durch die die Extinktion erhöht wird. Die bisherigen Bearbeiter der Farbreaktion schlagen zur Kompensierung der durch Eisen(III) verursachten Gelbfärbung vor, den Eisengehalt der Probe zu ermitteln und sodann die entsprechende Eisenmenge zu der Eichlösung hinzuzufügen. Es gelang uns aber, die Gelbfärbung des Eisens(III) mit einer 1%igen Hydroxylaminsulfatlösung zum Verschwinden zu bringen. Da ohne Schädigung des Eisenkomplexes die Entfernung des CN'-Überschusses nicht möglich schien, wurde er durch Bindung an ein Kation unschädlich gemacht, dessen Cyankomplex schwächer als der des Eisens und stärker als der des Mangans war. Dies gelang schließlich mit Hilfe eines Zinksalzes.

Wir fanden sowohl Cadmium als auch Zink für geeignet, Komplexe mit CN'-Ion zu bilden, die etwas stärker als der des Mangans, immerhin aber schwach genug waren, um die Kobalt-, Nickel-, Kupfer- und Eisenkomplexe nicht zu stören. Der Zinkkomplex war der besser geeignete, da er zwar schwächer als der Cadmiumcyanidkomplex, aber stärker als der Mangancyanidkomplex ist.

2. Maskierung anderer Elemente.

Es wurden auch verschieden große Kobalt-, Nickel- und Chromzusätze geprüft. Die gelbe Farbe des Chroms(VI) verschwindet bei Zusatz von Hydroxylaminsulfat. Die gefärbten Ionen Kobalt und Nickel bewirken in gewissen Konzentrationen (1 mg Co/100 ml bzw. 5 mg Ni/100 ml) eine Erhöhung der Extinktion. Es zeigte sich, daß diese Wirkung der Eigenfarbe kompensiert werden konnte.

Auch Kupfer muß mit Kaliumcyanid in eine Komplexverbindung übergeführt werden. Die Verhältnisse sind analog wie beim Eisen. Da die direkte Überführung in den Kupfercyanidkomplex nicht quantitativ verläuft, muß der Umweg über einen anderen Komplex eingeschlagen werden, wozu sich auch hier Weinsäure als geeignet erwiesen hat.

Die übrigen normalerweise im Glas vorkommenden Elemente wurden ohne Cyanidzusatz auf ihr Verhalten gegenüber Formaldehyd geprüft, da ein solcher Zusatz voraussichtlich überflüssig war. Die Proben wurden also nur mit Reagens und darauf mit 5 ml konz. Ammoniak versetzt. Um der praktischen Glasanalyse ähnliche Verhältnisse herzustellen, wurden die Blei, Calcium oder Arsen enthaltenden Proben zuerst in einem Platintiegel mit Schwefelsäure abgeraucht und filtriert. Als nicht störend wurden erkannt 9 mg Ca, 0,6 mg As, 10 mg Pb, 5 mg Mg neben 25 γ Mn (100-ml-Küvette).

Phosphat-Ion stört zwar nicht unmittelbar die Farbreaktion des Mangans mit Formaldehyd, wohl aber dadurch, daß es beim Ammoniakzusatz mit anderen Elementen, vor allem mit den alkalischen Erden, reagiert und Trübungen, ja selbst Niederschläge bildet. Da bei unserer Arbeitsweise das Meßinstrument auf die Probe selbst eingestellt wird, kann eine nicht zu starke Trübung nicht schaden. Nach der einschlägigen Literatur[5] kann ein mit Phosphat-Ion getrübtes Glas rund 2% PO_4 enthalten. Dies würde 20 mg PO_4 in 1 g Glas entsprechen. In solchen Gläsern muß daher die Bestimmung des Mangans auf eine nur ganz kleine Einwaage beschränkt werden.

3. Versuche mit Gläsern.

Arbeitsvorschrift.

Je 1 g Glas wird nach *Berzelius* in der bekannten Weise mit Schwefelsäure aufgeschlossen und die Lösung in einen 100-ml-Meßkolben filtriert.

Nach dem Auffüllen auf 100 ml wird ein aliquoter Teil (10 bis 25 ml je nach dem Mangangehalt) in einen zweiten 100-ml-Meßkolben einpipettiert und mit 0,5 ml 2 m-Weinsäurelösung versetzt. Die noch vom Aufschluß her verbliebene Schwefelsäure wird mit Ammoniak neutralisiert, worauf 4 ml 10%ige Kaliumcyanidlösung zugefügt werden. Nach etwa 1 Minute Kochzeit wird die Probe abgekühlt, mit 5 ml 2 m-Weinsäurelösung, 2 ml Zn^{++}-Lösung (10 g Zn^{++}/l) und 5 ml 1%iger Hydroxylaminsulfatlösung versetzt. Nach Auffüllen des Kolbens auf 100 ml werden 50 ml in einen dritten 100-ml-Meßkolben abpipettiert, mit 1 ml Reagens und darauf sofort mit 5 ml konz. Ammoniak versetzt und auf 100 ml aufgefüllt. Der im zweiten Kolben verbliebene Rest wird mit 5 ml Ammoniak versetzt, ebenfalls auf 100 ml aufgefüllt und als Vergleichslösung verwendet.

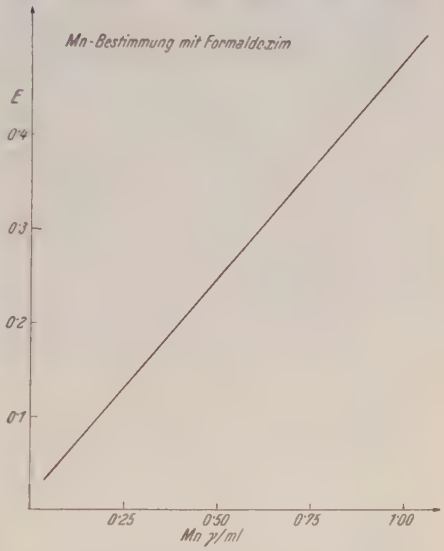


Abb. 1.

Herstellung einer Eichkurve.

Die mit verschiedenen Mangankonzentrationen hergestellte Eichkurve ist in Abb. 1 dargestellt.

Kalkglas:

Tabelle 2.

Einwaage in g	Menge der Probe (nach Halbierung)	Extinktion *E*	In der Probe gefunden		Mittelwert % Mn gefunden
			γ Mn	% Mn	
1	1/20	0,095	18,5	0,037	$0,037_5$
	1/20	0,095	18,5	0,037	
	1/20	0,099	19,3	$0,038_6$	

Manganbestimmung mit Kaliumperjodat*:

1. Direkte Bestimmung ..... 0,038% Mn.
2. Aus der Differenz** ..... $0,039_2$, $0,037_2$, 0.038_1% Mn.
3. Mittel aus allen drei Bestimmungen .... $0,038_1$% Mn.

* Vgl. die vorausgehende Arbeit.

** Es wurde eine bekannte Manganmenge zugesetzt und dann der „Gesamtgehalt" des Glases an Mangan bestimmt. Durch Subtraktion dieser zugefügten Manganmenge ergab sich der Originalgehalt an Mangan der Glas-

Demnach stehen die Ergebnisse nach beiden Methoden in guter Übereinstimmung.

Bleiglas:

Tabelle 3.

Einwaage in g	Menge der Probe (nach Halbierung)	Extinktion E	In der Probe gefunden		Mittelwert % Mn gefunden
			γ Mn	% Mn	
1	1/10	0,104	20,2	$0{,}020_2$	$0{,}19_6$
	1/10	0,100	19,5	$0{,}019_5$	
	1/10	0,098	19,0	$0{,}019_0$	

Manganbestimmung mit Kaliumjodat*:

1. Direkte Bestimmung ..... $0{,}017_8$% Mn.
2. Aus der Differenz** ..... 0,020, $0{,}019_3$% Mn.
3. Mittel aus allen drei Bestimmungen ..... $0{,}019_0$% Mn.

Auch hier stimmen die Ergebnisse nach beiden Methoden gut überein.

Jenaer Geräteglas:

Tabelle 4.

Einwaage in g	Menge der Probe (nach Halbierung)	Extinktion E	In der Probe gefunden		Mittelwert % Mn gefunden
			γ Mn	% Mn	
0,5	1/4	0,114	22,2	$0{,}017_7$	$0{,}017_5$
	1/4	0,110	21,5	$0{,}017_2$	

Manganbestimmung mit Kaliumperjodat*:

1. Direkte Bestimmung ..... $0{,}012_0$% Mn.
2. Aus der Differenz** ..... $0{,}012_8$, $0{,}013_6$% Mn.
3. Mittel aus allen drei Bestimmungen ..... $0{,}012_8$% Mn.

Da die Werte der beiden Methoden nicht gut übereinstimmen, wurde die Bestimmung mit Formaldoxim wiederholt:

Tabelle 5.

Einwaage in g	Menge der Probe (nach Halbierung)	Extinktion E	In der Probe gefunden		Mittelwert % Mn gefunden
			γ Mn	% Mn	
1	1/5	0,169	34,4	$0{,}017_2$	$0{,}017_2$
	1/8	$0{,}109_5$	21,5	$0{,}017_2$	

probe. Der Zusatz von Mangan zum Glas erfolgte, um bei der Messung in einen höheren Extinktionsbereich zu gelangen und den prozentualen Meßfehler auf diese Weise zu verringern. Vgl. unsere vorausgehende Arbeit (S. 335).

* Siehe nebenstehende Fußnote *.

** Siehe nebenstehende Fußnote **.

Nun beträgt bei der direkten Manganbestimmung mit Perjodat im Jenaer Geräteglas die Extinktion lediglich 0,010 bis 0,015. Dieser Wert ist nur schwer mit Sicherheit zu messen, zumal schon durch Küvettenwechsel Fehler von rund 0,005 verursacht werden können, was bei exakten Messungen unbedingt korrigiert werden muß. Gegen diese Fehlermöglichkeit bietet auch die „Differenzmethode", die mit Zusatz bekannter Mangangemengen arbeitet, nicht unbedingte Sicherheit. Es muß daher den mit Formaldoxim erhaltenen Werten der Vorzug gegeben werden.

Zur weiteren Untersuchung der Sachlage wurde, da die erste Probe ausgegangen war, ein Jenaer Geräteglas II verwendet. Es wurde zunächst unter Benützung einer größeren Einwaage (5 g) die Manganbestimmung mit Kaliumperjodat ausgeführt. Ergebnis: 27,8 γ Mn/g Glas, das ist $0{,}0027_8$% Mn.

Hierauf wurde der Mangangehalt des Glases mit *Formaldoxim* bestimmt. 5 g Glas wurden nach *Berzelius* aufgeschlossen, und die Lösung auf 100 ml aufgefüllt. Es wurden davon 25 ml entnommen, mit 1 ml 1 m-Weinsäure versetzt, ein wenig Ammoniak zur Abstumpfung der vorhandenen Schwefelsäure zugefügt, 4 ml 10%ige Kaliumcyanidlösung zugegeben und die Lösung 1 Minute gekocht. Nach Abkühlen wurde mit 5 ml 2 m-Weinsäure + 2 ml Zinksulfatlösung (10 g Zn^{++}/l) + 5 ml 1%iger Hydroxylaminsulfatlösung versetzt und auf 100 ml aufgefüllt. Von der Lösung wurden 50 ml mit 1 ml Reagens und 5 ml konz. Ammoniak versetzt und auf 100 ml aufgefüllt. Der Rest der Probe wurde gleichfalls mit 5 ml konz. Ammoniak versetzt, auf 100 ml aufgefüllt und zur Einstellung des Instrumentes verwendet.

Ergebnisse:

1. $E = 0{,}090$ entsprechend 27,2 γ Mn/g Glas, d. i. $0{,}0027_2$% Mn.
2. $E = 0{,}091$ entsprechend 27,6 γ Mn/g Glas, d. i. $0{,}0027_6$% Mn.

Mittelwert $0{,}0027_4$% Mn, in guter Übereinstimmung mit dem nach der Perjodatmethode erhaltenen Wert.

Schließlich wurden noch zu 5 g Glas 400 γ Mn in Lösung zugefügt. Nach dem Aufschluß wurde auf 100 ml aufgefüllt und davon je 10 ml für die Manganbestimmungen mit Formaldoxim verwendet.

Ergebnisse: 1. $E = 0{,}136$ entsprechend 540 γ Mn in der Gesamtprobe (dem 20fachen). Nach Abziehen von 400 γ Mn blieben 140 γ Mn/5 g Glas oder 28,0 γ Mn/g Glas, das ist $0{,}0028_0$% Mn; 2. $E = 0{,}135$ entsprechend 135 γ Mn in der Gesamtprobe (nach Abziehen der 400 γ Mn). Dies entsprach 27,0 γ Mn/g Glas, das ist $0{,}0027_0$% Mn.

Mittelwert aus beiden Bestimmungen: $0{,}0027_5$% Mn.

Eine vergleichende Übersicht dieser Ergebnisse enthält Tabelle 6.

Tabelle 6.

Kaliumperjodatmethode	$0{,}0027_8$% Mn
Formaldoximmethode: 1. Direkte Bestimmung	$0{,}0027_4$% Mn
2. Differenzverfahren	$0{,}0027_5$% Mn

Die so erzielte Übereinstimmung der verschiedenen Verfahren in ihren Ergebnissen ließ in der Tat nichts zu wünschen übrig.

4. Übersicht über den Einfluß von Fremdelementen.

Im Laufe der Versuche wurden folgende Elemente als *nicht störend** erkannt: Alkalimetalle, alkalische Erdmetalle (einschließlich Mg), Ag, Pb, Cd, As, Sb, Sn, Au, Pt**, Mo, W, Cr, Al, Zn.

Die Ausschaltung des Einflusses von Fe, Co, Ni wurde erläutert. Auch die Wirkung von PO_4 wurde besprochen.

Bi stört in geringen Mengen nicht, in größeren entsteht aber mit Ammoniak eine Trübung. Ist diese nicht zu stark, so läßt sie sich bei der Extinktionsmessung kompensieren. Ebenso verhält sich Titan.

V stört in größeren Mengen, da es durch das Reagens reduziert wird. Es entsteht dabei eine rote Färbung.

Hg stört, da es beim Alkalischmachen ausfällt bzw. mit Ammoniak reagiert.

U stört, wenn in größerer Konzentration anwesend, durch seine Eigenfärbung.

5. Ermittlung der Bereichsgrenzen der Methode.

Es wurden 2 Mikroküvetten verwendet, nämlich eine mit 1 mm und eine mit 5 mm Schichtdicke.

Tabelle 7.

Filter Blau BG 5; 2 ml Reagenszusatz + 5 ml konz. NH_3 (auf 100 ml Gesamtvolumen); Schichtdicke 5 mm.

Manganmenge in γ/ml	1	2	4	6	8	8***
Extinktion E	0,062	0,136	0,275	0,408	0,517	0,530

Tabelle 8.

Nullpunkt auf eine Lösung mit 10 γ Mn/ml eingestellt: 3 ml Reagens (auf 100 ml Gesamtvolumen); Schichtdicke 1 mm; sonst wie in Tabelle 7.

Manganmenge in γ/ml	12	14	16	20
Extinktion E	0,025	0,055	0,083	0,141

Aus den Tabellen 7 und 8 ist ersichtlich, wenn sie als Diagramme ausgewertet werden, daß das *Lambert-Beer*sche Gesetz selbst bei höheren Konzentrationen gut befolgt wird. Bei Anwendung der Küvette mit 34 mm Schichtdicke kann für das *Lange*sche Universalcolorimeter auf

* Es sind darunter Konzentrationen dieser Elemente verstanden, wie sie praktisch in Gläsern vorkommen können, abgesehen von einigen Metallen, deren Vorkommen in Gläsern völlig ungebräuchlich ist, deren Verhalten aber der Vollständigkeit halber gleichfalls untersucht wurde.

** Bei größerer Konzentration schwache Rosafärbung.

*** Mit 3 ml Reagens.

Grund der früheren Versuche die untere Grenze der Bestimmbarkeit mit 0,05 γ Mn/ml (= 5 γ Mn 100 ml) angegeben werden, was einer Grenzkonzentration von 1:20000000 entspricht.

Zusammenfassung.

Es wurde eine colorimetrische (richtiger spektralphotometrische) Methode ausgearbeitet, durch die die quantitative Bestimmung sehr kleiner Manganmengen in den gebräuchlichsten Glassorten ermöglicht wird. Sie beruht auf der Farbreaktion (Orangerotfärbung) zwischen Mangan(II)-Ion und Formaldoxim. Letzteres Reagens erwies sich als etwa 10mal empfindlicher als das schon früher für eine spektralphotometrische Manganbestimmung benützte Reagens Kaliumperjodat. Auch sind mit Formaldoxim die Schwankungen der Analysenwerte in dem durch die Problemstellung geforderten Konzentrationsbereich geringer als mit Kaliumperjodat. Der Einfluß zahlreicher Fremdelemente wurde erforscht bzw. eliminiert.

Summary.

A spectrophotometric method was worked out, through which it is possible to make a quantitative determination of very small amounts of manganese in the most commonly used varieties of glass. It is based on the color reaction (orange-red coloration) between manganese (II) and formaldoxime. This reagent proved 10 times more sensitive than potassium periodate, used previously for a spectrophotometric determination of manganese. Moreover, with formaldoxime, the variations in the analysis values are less than with potassium periodate in the concentration range set by the present problem. The influence of many foreign elements was studied and eliminated.

Résumé.

On élabore une méthode spectrophotométrique qui rend possible le dosage quantitatif de très petites quantités de manganèse dans les verres ordinaires. Cette méthode repose sur la réaction colorée (orangé) entre l'ion Mn^{2+} et la formaldoxime. Ce dernier réactif paraît dix fois plus sensible que le periodate de potassium déjà utilisé précédemment pour le dosage spectrophotométrique du manganèse. Avec la formaldoxime, les variations des chiffres d'analyse paraissent plus faible qu'avec ce periodate, dans le domaine de concentration envisagé pour la résolution du problème. On étudie et élimine l'influence de nombreux éléments étrangers.

Literatur.

[1] *G. Denigès*, C. r. acad. sci., Paris **194**, 895 (1932); Bull. Trav. Soc. Pharm. Bordeaux **70**, 101 (1932). — *E. Kahane*, Ann. chim. anal. chim. appl. [I] **17**, 175 (1935).

[2] *C. P. Sideris*, Ind. Engng. Chem., Analyt. Ed. **9**, 445 (1937); **12**, 307 (1940).

[3] Tabellen der Reagenzien für anorganische Analyse. Akad. Verlagsgesellschaft Leipzig. 1938.

[4] *W. M. Peschkowa* und *A. A. Owssjannikowa*, Zawodskaja Laboratorija **6**, 800 (1937).

[5] *H. Thieme*, Glas, Bd. 2. Jena: G. Fischer. 1939.

Aus dem Mikroanalytischen Laboratorium des I. Chemischen Laboratoriums der Universität Wien.

Quantitative Mikroanalyse von Goldoleosolen.

Von

L. Ebert und **A. Dirscherl.**

(Eingelangt am 24. April 1950.)

I. *W. Traxl* und Mitarbeiter haben schon 1934 gezeigt[1], daß sehr geringe Mengen von kolloid verteilten Metallen die von natürlichen Fetten und Ölen bewirkte Förderung der Zellatmung überlebender Hühnererythrocyten stark aktivieren. Von diesem Befund ausgehend, haben insbesondere Goldoleosole seit Jahren Eingang in die Therapie gefunden[2]. Zur Überprüfung derartiger Präparate besteht Bedarf nach einer einfachen und zuverlässigen quantitativen Bestimmung ihres sehr geringen Metallgehaltes. Diese ist auch für die Beurteilung der Haltbarkeit der Präparate von Bedeutung, die nur gegenüber gewissen Glassorten voll befriedigt; in Gefäßen aus gewöhnlichem Thüringer Glas z. B. beginnt schon nach wenigen Wochen, besonders an den Wänden, Ausflockung des Metalls, teilweise als festhaftender glänzender Wandbelag.

Es wurde ein Verfahren ausgearbeitet, um den Metallgehalt einer einzelnen Ampulle, die rund 1 ml Sol enthält, auf $\pm$ 1% zu bestimmen; die zur Zeit therapeutisch verwendeten Präparate enthalten zwischen 250 und 350 γ Gold je ml. Der Zeitbedarf einer Bestimmung beträgt bei kontinuierlicher Arbeitsweise im Durchschnitt 2 Stunden.

II. Offenbar besteht die Hauptschwierigkeit einer solchen Analyse in der sauberen *Abtrennung des kolloid äußerst feinverteilten Goldes von der großen Menge Öl.* Abpumpen des Öls erwies sich wegen dessen Schwerflüchtigkeit und wegen der in der Wärme noch zusätzlich erfolgenden Verharzung praktisch nicht als durchführbar. Die in der Praxis bisher geübte Verbrennung des Oleosoles an offener Luft durch einen Docht, in dem sich das Metall anreichern soll, ist nach eigens angestellten Nachprüfungen nicht genügend reproduzierbar und ergibt zu niedere Werte. Auch die nasse Oxydation des Öls, z. B. mit *Caro*scher Säure, wobei das Metall in Flittern ausfällt, hat Nachteile; sie ist zeitraubend und ebenfalls nicht genau genug.

Ausgehend von der oben erwähnten Beobachtung der allmählichen Ausflockung des Metalles an Wänden von bestimmten Glassorten, der zweifellos eine *Adsorption* vorausgeht, wurde untersucht, von welchen feinverteilten, großoberflächigen Stoffen das kolloid verteilte Metall rasch und quantitativ aufgenommen wird. Es ergab sich, daß das an vielen solchen Stoffen, z. B. an Silikagel, Ruß, Aktivkohlen verschiedener Herkunft, Bleicherden, verschiedenen Aluminiumoxydhydratpräparaten u. a. der Fall ist. Mit Rücksicht auf seinen verschwindend geringen Gehalt an störenden Fremdstoffen, sowie auf seine leichte Zugänglichkeit in kontrollierter Reinheit entschieden wir uns für das bekannte Präparat „*Aluminiumoxyd für chromatographische Zwecke* nach *Brockmann*", dessen geringer Alkaligehalt[3] auch für unsere Zwecke wahrscheinlich vorteilhaft ist. Dieses Präparat erlaubt eine quantitative Abtrennung des Metalls in etwa 20 bis 30 Minuten durch einfaches Schütteln des mit Benzol verdünnten Soles mit dem Aluminiumoxydpulver. Als Faustregel gilt, daß etwa die 2000fache Menge von Aluminiumoxyd, verglichen mit der erwarteten Goldmenge anzuwenden ist.

Das geschilderte Trennungsprinzip dürfte auch für andere ähnliche Aufgaben zu empfehlen sein.

III. Die *Analyse* besteht demnach aus *folgenden Teiloperationen*:

A. Quantitative Abtrennung des Metalls aus dem Oleosol durch Adsorption an Aluminiumoxyd.

B. Abtrennung des goldhaltigen Aluminiumoxyds vom metallfreien Öl.

C. Herauslösen des Goldes aus dem goldhaltigen Aluminiumoxyd und Oxydation zur Au(III)-Stufe.

D. Jodometrische Bestimmung des Goldes in der Au(III)-Lösung.

Zunächst wurden größere Mengen von etwa 10 ml Sol mit 2,5 bis 3,5 mg Gold analysiert. Hierbei wurde das goldhaltige Al_2O_3 in Operation C mit Königswasser behandelt. Bei der Übertragung der Methode auf 1 ml, also die 10fach kleinere Menge Sol, zeigte sich, daß der Gebrauch von Königswasser in der jodometrischen Analyse D stets zu etwas zu hohen Goldwerten führte, in Übereinstimmung mit gleichen Erfahrungen von *S. Tukats* und *M. Leinzinger*[4], die ebenfalls die letzten Spuren von Salpetersäure nicht zuverlässig entfernen konnten. Daher ersetzten wir in C das Königswasser durch das salpetersäurefreie Oxydations- und Chlorierungsmittel „*Euchlorin*" ($KClO_3$ + konz. HCl)[5].

Für D kommen an sich zahlreiche gravimetrische und titrimetrische Methoden in Betracht. Die Forderung nach einer Methode, die mit einfachen, in jedem Mikrolaboratorium vorhandenen Mitteln durchzuführen ist, schränkt diese Vielfalt naturgemäß erheblich ein. Da von Anfang an daran gedacht war, Mengen von zirka 1 ml Goldsol zu analysieren, was etwa 300 γ Gold entspricht, vermieden wir gravimetrische Methoden wegen des zu hohen Wägefehlers. Von den volumetrischen Methoden entschieden wir uns für die jodometrische Bestimmung wegen ihrer Einfachheit gegenüber anderen

Titrationen, die teilweise als Differenzmethoden, bzw. mit eingestellten organischen Reduktionslösungen wie Hydrochinon arbeiten (vgl. z. B. [6,7,8]).

Die jodometrische Bestimmung erfolgt nach dem Schema:

$$[AuCl_4]^- + 4\,J^- = [AuJ_2]^- + 4\,Cl^- + J_2;$$

das ausgeschiedene Jod wird mit Thiosulfat titriert.

Die quantitative Entfernung von Gold aus allen Phasen, die in Verlauf von A—D „goldfrei" sein sollen, wurde mit der sehr empfindlichen o-Tolidinreaktion[9] nachgeprüft. Ihre Empfindlichkeit beträgt 0,05 γ im ml. Was von uns als „goldfrei" bezeichnet wird, gibt diese Reaktion nicht mehr.

IV. Die folgende *Arbeitsvorschrift* für Mengen von 1 ml Goldsol liefert die Menge Gold je *Gramm* Sol, da wir für die Probenahme die Wägung des ziemlich dickflüssigen Öles der Volummessung vorziehen. Wenn die Angabe Gold je *ml* Sol verlangt wird, sind unsere Zahlen mit der Dichte des Sols zu multiplizieren. Die Dichte der Öle liegt meist nahe 0,92; Bestimmung auf 0,01 genügt.

Die Vorschrift ist nach den in III angegebenen Operationen gegliedert:

A. In ein Kristallisierschälchen von etwa 5 ml Inhalt werden zirka 0,9 g (d. h. 1 ml) des Sols eingewogen. Die Einwaage wird in einen Mikro-Kjeldahlkolben übergeführt und der im Schälchen zurückgebliebene Rest mit zusammen etwa 10 ml Benzol portionsweise in den Kolben gespült. Das so verdünnte Öl wird hierauf mit zirka 0,5 g „Aluminiumoxyd nach *Brockmann*" versetzt und geschüttelt. Die Adsorption des Goldes ist beendet, wenn nach dem Absetzen des Aluminiumoxyds die überstehende Lösung die — meist schwach gelbliche — Farbe des reines Öls angenommen hat, was nach *längstens 30 Minuten* der Fall ist. Das Aluminiumoxyd erscheint nun durch die Aufnahme des Goldes rot bis rotviolett gefärbt.

B. Das gefärbte Aluminiumoxyd wird unter öfterem Nachspülen des Kolbens mit Benzol in einen Sintertiegel A_2 übergeführt und die Lösung mit Hilfe eines Absaugtopfes nach *F. Hecht*[10] abgesaugt. Die letzten Reste von Aluminiumoxyd werden mit Äther aus dem Kolben in den Sintertiegel gespült, dessen Inhalt nochmals mit Äther gewaschen und anschließend durch scharfes Absaugen getrocknet wird. Nun glüht man den Tiegel in einem elektrischen Ofen etwa 15 Minuten bei 700°; dies ist notwendig, um die in Operation A an Aluminiumoxyd mitadsorbierte organische Substanz, die sich durch Waschen mit Benzol oder Äther nicht vollständig entfernen läßt und die sich in Operation C und D störend bemerkbar machen kann, zu verbrennen.

C. Der im Exsiccator erkaltete Tiegel wird in die Absaugvorrichtung eingepaßt, das Benzol-Ätherfiltrat von Operation B verworfen und ein neues, zur Aufnahme der Goldchlorwasserstoffsäurelösung dienendes Gefäß in den Topf gestellt. Man bringt eine Spatelspitze Kaliumchlorat in den Tiegel, fügt 2 ml 2 n- und anschließend 0,5 ml konz. Salzsäure hinzu und bedeckt den Tiegel mit einem Uhrglas, um ein durch das Aufperlen von Chlor und von Chlordioxyd eventuell eintretendes Verspritzen zu verhindern. Fast augenblicklich verschwindet die rote Farbe des Aluminiumoxyds. Nach 10 Minuten wird abgesaugt und das im Tiegel befindliche Aluminiumoxyd mehrmals mit heißer 2 n-Salzsäure gewaschen (Gesamtvolumen der Lösung

etwa 30 ml). Das Filtrat wird in eine etwa 50 ml fassende Porzellan- oder Glasschale mit rundem Boden übergeführt und auf dem Wasserbad bis auf etwa 2 ml eingedampft. Hierauf wird die noch Salzsäure und etwas Chlor enthaltende Goldchlorwasserstoffsäurelösung in eine *kleine* (etwa 5 bis 8 ml fassende) Glasschale mit rundem Boden quantitativ übergespült. Zwecks zuverlässiger Entfernung von Chlor wird jetzt zweimal mit einer Mischung von 1 ml 2 n- und 1 ml konz. Salzsäure bis auf etwa 1 ml Flüssigkeitsvolumen eingedampft. Die Freiheit der Dämpfe von Chlor wird mit Kaliumjodid-Stärkepapier geprüft. Zur Trockene darf *nicht* eingedampft werden, da sich sonst Gold ausscheidet.

D. Man läßt erkalten (ein etwaiges Auskristallisieren von Kaliumchlorid ist ohne Belang) und spült die Lösung in ein Spitzröhrchen nach *Gorbach*[11]. Titriert wird, nach Zugabe einer Spatelspitze festen Kaliumjodids und von 2 Tropfen Stärkelösung, vorteilhaft mit n/50 Natriumthiosulfatlösung[6], die vorher auf Gold gestellt wurde (vgl. V), mit Hilfe einer Mikrobürette nach *Gorbach*[12]. Sie hat ein Fassungsvermögen von 200 μl und erlaubt die Schätzung von 0,1 μl. Der durchschnittliche Verbrauch bei einer Analyse von 1 ml Sol beträgt etwa 150 μl. Im Verlauf der Titration verändert sich die Farbe von blau über einen bräunlichen Ton in farblos. Der Endpunkt ist am besten in Durchsicht von oben gegen einen weißen Untergrund (Tüpfelplatte) zu erkennen. Die Ablesbreite des Endpunktes beträgt $\pm$ 0,5 μl, was $\pm$ 1 γ Gold entspricht.

V. Zur *Titerstellung* wurde eine Einwaage von etwa 15 mg reinstem Gold in Euchlorin gelöst (am besten über Nacht stehenlassen, da der Lösungsvorgang mehrere Stunden dauert) und in einem zirka 10 ml fassenden Schälchen dreimal mit Salzsäure 1 : 1 auf dem Wasserbad abgeraucht, um das Chlor zu vertreiben. Man dampft jeweils bis auf etwa 1 ml ein. Die Lösung wird dann in einen 50-ml-Meßkolben übergeführt und mit destilliertem Wasser aufgefüllt. Je 1 ml (etwa 300 γ Gold) wird unter Verwendung einer *Pregl*schen Auswaschpipette entnommen, in ein Spitzröhrchen hinübergespült, mit 1 ml Salzsäure 1 : 1 versetzt und mit der einzustellenden n/50 Thiosulfatlösung titriert.

Die Auflösung der Goldeinwaage für die Titerstellung kann auch in Königswasser erfolgen, jedoch sind auch hier die letzten Spuren von Salpetersäure durch Abrauchen mit Salzsäure nur schwierig zu entfernen, was im Vergleich mit der Euchlorin-Methode einen nicht genau reproduzierbaren Mehrverbrauch von etwa 1% Thiosulfatlösung bewirkt. Es empfiehlt sich daher, Euchlorin auch bei der Titerstellung als Lösungsmittel für das Gold zu verwenden.

VI. Für die *Herstellung von Testobjekten, d. h. von Goldoleosolen mit genau bekanntem Goldgehalt* (Goldsol Nr. 8 und 9) mußte ein von der üblichen Herstellungsmethode verschiedenes Verfahren benützt werden, dessen Produkte zwar nicht die für therapeutische Zwecke nötigen Anforderungen erfüllen, jedoch zur Erprobung unserer analytischen Methode durchaus geeignet sind.

In Vorversuchen wurde festgestellt, daß in Mischungen von ätherischer Goldchlorwasserstoffsäurelösung mit belüftetem Lebertran (d. h. nativem

Lebertran, durch welchen zirka 1 Stunde lang etwa 3 bis 5 Luftblasen je Sekunde geleitet worden waren) sich beim Erwärmen Goldoleosole in reproduzierbarer Weise bilden. Zur Erzeugung von möglichst klaren, kirsch- bis rubinroten Solen mit nur ganz schwachem Tyndall-Effekt ist eine *rasche* Reaktion vorteilhaft. Arbeitet man etwa bei so niedriger Temperatur (60°), daß die Reduktion, wahrnehmbar an der allmählichen Entstehung der Farbe des Goldsols, erst nach zirka 60 Minuten beendet ist, so erhält man blaustichige Goldsole mit starkem Tyndall-Effekt; sie sind auch relativ instabil, denn schon nach einigen Tagen setzt sich ein Teil des Goldes als Belag an der Glaswand ab. Führt man dagegen die Reduktion bei so hohen Temperaturen durch, daß sie sich innerhalb weniger Minuten vollzieht — Sol 8 und 9 wurden derart durch rasches Erhitzen auf 120° hergestellt —, so erhält man optisch viel bessere und sehr stabile Sole, die in ihren Eigenschaften den besten, jahrelang haltbaren Handelspräparaten nahekommen.

Es wurde wie folgt verfahren: Eine Einwaage von etwa 600 mg reinstem Goldchlorid (jedoch mit offensichtlich nicht definiertem Wassergehalt, Präparat der Österreichischen Heilmittelwerke in Phiolen zu 1 g) wurde in 100 ml Äther gelöst. Die Konzentration dieser Lösung wurde jodometrisch zu 2,986 mg Gold je ml auf $\pm$ 0,3% bestimmt (vgl. Beleganalysen). Mit entsprechender Sorgfalt wurden je 2 ml dieser Lösung (zirka 6 mg Gold enthaltend) zu genau gewogenen Lebertraneinwaagen von zirka 18 g, die sich in größeren Eprouvetten befanden, zugegeben. Mit Rücksicht auf den hohen Dampfdruck des Äthers wurde die Lösung in die Pipette nicht eingesaugt, sondern eingedrückt. Zur Kontrolle der Reproduzierbarkeit wurde unmittelbar vor und nach einer solchen 2 ml-Entnahme je eine besondere Gehaltsbestimmung der ätherischen Goldchloridlösung durchgeführt. Hierzu wurden möglichst rasch zuerst 2 ml der Ätherlösung in ein Schälchen pipettiert, hierauf 2 ml in die Eprouvette mit der Öleinwaage und dann wieder 2 ml in ein zweites Schälchen. Nach dem Wegdampfen des Äthers aus den Schälchen wurde das zurückgebliebene Goldchlorid wie die Einwaage für die Titerstellung behandelt und ein aliquoter Teil davon titriert (s. Tabelle mit Beleganalysen).

Die fertig beschickte Eprouvette wurde zuerst auf zirka 40° erwärmt und bei dieser Temperatur der Äther durch vorsichtiges Evakuieren abgepumpt. Hierauf wurde sie in ein auf 120° erhitztes Glykolbad gebracht, wobei nach 2 Minuten die Reduktion fast augenblicklich einsetzte und nach wenigen Minuten quantitativ zu Ende war.

Bei der anschließenden Analyse der Testsole wurden Goldwerte gefunden, die alle um etwa 5% höher als die Theorie lagen. Die Ursache dafür war ein geringer Eisengehalt des Lebertrans, der einen zu hohen Verbrauch an Thiosulfat bewirkte. Durch Schütteln einer Einwaage des verwendeten Lebertrans mit Aluminiumoxyd und weitere Behandlung wie bei der Analyse wurde der Blindwert dieses Öls zu 8,3 μl je Gramm Lebertran ermittelt und bei der Auswertung der Analysen in Rechnung gesetzt.

Die Reproduzierbarkeit unserer Methode wurde schließlich noch durch Analysen von fünf Proben aus einer größeren Menge eines besonders klaren und völlig haltbaren Handelsproduktes überprüft. Da uns das

hierfür verwendete Öl als solches nicht zur Verfügung stand, konnte ein eventuell vorhandener Blindwert nicht berücksichtigt werden.

VII. Beleganalysen.

A. Gehaltsbestimmung der ätherischen Goldchloridlösung.

Je 2 ml ätherische Lösung wurden vor bzw. nach der Herstellung des Testsoles entnommen, nach Verdampfen des Äthers wie eine Einwaage für die Titerstellung behandelt, auf 50 ml Volumen aufgefüllt und davon 2 ml titriert.

	Verbrauch an n/50 Thiosulfat in μl		
Vor Herstellung von Nr. 8.....	122,0	121,5	Mittel: **121,8**
Nach Herstellung von Nr. 8	121,5 121,5	121,5 Mittel: **121,6**	122,0
Kontrolle zwischen Nr. 8 und 9	122,0	122,5 Mittel: **122,3**	122,5
Vor Herstellung von Nr. 9.....	121,5	122,0	Mittel: **121,8**
Nach Herstellung von Nr. 9	122,0	121,5	Mittel: **121,8**

B. Blindwerte des reinen Öls.

Einwaage an Lebertran in g	Verbrauch an n/50 Thiosulfat in μl	
	je Einwaage	je 1 g Öl
0,9717	8,0	8,2
0,8196	7,0	8,5
0,9738	8,0	8,3

C. Testanalysen.

Einwaage in g	n/50 Thiosulfat in μl		Au		
	verbr. Menge	ber. Menge*	angew. Menge in γ je g	gef. Menge in γ je g	Differenz in γ je g
			Sol Nr. 8.		
0,9020	162,0	154,5	335,9	337	+ 1,1
0,9149	166,5	159,0	335,9	341	+ 5,1
1,1037	196,5	187,5	335,9	333	— 2,9
			Sol Nr. 9.		
1,0186	171,0	162,5	314,7	314	— 0,7
0,8374	144,0	137,0	314,7	321	+ 6,3
0,8198	139,5	132,5	314,7	317	+ 2,3
1,0240	173,0	164,5	314,7	315	+ 0,3

* Unter Berücksichtigung des Blindwertes.

Handelspräparat.

Einwaage in g	n/50 Thiosulfat in µl	Au gefunden in γ je g
1,3329	208,0	308
0,8613	135,0	309
0,8170	125,5	303
1,0552	164,0	307
0,8933	137,0	303

Zusammenfassung.

Zur quantitativen Analyse von Goldoleosolen (etwa 300 γ Gold auf 1 ml Öl) werden die kolloiden Goldteilchen zunächst an Aluminiumoxyd nach *Brockmann* vollständig adsorbiert und in dieser Form vom Öl getrennt. Aus dem Adsorbat wird das Gold mit Euchlorin (Kaliumchlorat und konz. Salzsäure) herausgelöst und in der Lösung jodometrisch bestimmt.

Summary.

For the quantitative analysis of gold-oleo sols (circa 300 γ Au/ml oil) the collodial gold particles are completely adsorbed on aluminium oxide, according to *Brockmann* and separated in this form from the oil. The gold is dissolved out of the adsorbate with euchlorine ($KClO_3$ — conc. HCl) and determined iodometrically in the solution.

Résumé.

Pour l'analyse quantitative des oléosols d'or (d'environ 300 γ d'or dans 1 ml d'huile), les particules colloïdales d'or sont d'abord complètement adsorbées sur alumine d'après *Brockmann*, puis, sous cette forme, débarrassés de l'huile. L'or est alors élué de l'adsorbat avec un mélange de chlorate de potassium et d'acide chlorhydrique concentré et dosé iodométriquement dans la solution obtenue.

Literatur.

[1] *W. Traxl, K. Braun* und *K. Locker*, Biochem. Z. **273**, 109 (1934).

[2] Vgl. z. B. *H. Prinz*, Wiener klin. Wschr. **53**, 1077 (1940); *E. Müller*, Wiener med. Wschr. **98**, 469 (1948); *I. W. Reichel*, Wiener med. Wschr. **99**, 223 (1949).

[3] *R. Haller*, Helv. Chim. Acta **27**, 344 (1944).

[4] *S. Tukats* und *M. Leinzinger*, Magyar Gyógyszerésztudományi Társaság Ertesitöje **6**, 43—54 (1930); dch. Chem. Zbl. **1930 I**, 2283.

[5] *A. P. Kalischew* und *W. W. Sserebrennikow*, Ssowjetskaja Solotopromyschlennost **11**, 29—32 (1937); dch. Chem. Zbl. **1938 I**, 3504.

[6] *W. W. Scott*, Standard Methods of Chemical Analysis, 5th Edition. New York 1946, Vol. **1**, p. 437.

[7] *W. B. Pollard*, Analyst **62**, 597—603 (1937); dch. Chem. Zbl. **1937 II**, 3204.

[8] *E. C. Stathis* und *H. C. Gatos*, Ind. Engng. Chem., Analyt. Ed. **18**, 801 (1946); dch. Chem. Zbl. **1947 I**, 757.

[9] *W. B. Pollard*, Analyst **44**, 94/95; dch. Chem. Zbl. **1919 IV**, 522.

[10] *F. Hecht* und *W. Reich-Rohrwig*, Mikrochem. **12**, 289 (1933); s. auch *F. Hecht* und *J. Donau*, Anorganische Mikrogewichtsanalyse, S. 79. Wien 1940.

[11] *G. Gorbach*, Mikrochem. **31**, 314 (1944).

[12] *G. Gorbach*, Mikrochem. **31**, 317 (1944).

Aus dem I. Chemischen Laboratorium der Universität Wien.

Eine einfache Laboratoriumsapparatur zur Mikro-Schmelzpunktsbestimmung unterhalb Zimmertemperatur.

Von

H. Tschamler.

Mit 4 Abbildungen.

(Eingelangt am 24. April 1950.)

Die gebräuchlichen Laboratoriumsapparaturen zur Aufnahme von Erstarrungs-, Entmischungspunkten u. ä. bei tiefen Temperaturen erfordern einige ml Substanz (eine von uns dauernd benützte Anordnung[1] z. B. etwa 3,5 ml). Die Notwendigkeit, mit noch *wesentlich* geringeren Mengen auszukommen, veranlaßte uns zur Konstruktion einer möglichst einfachen Apparatur zur mikroskopischen Beobachtung kleinster Mengen unterhalb Zimmertemperatur.

In den letzten 20 Jahren wurden derartige Apparaturen entwickelt: a) von *C. W. Mason* und *T. G. Rochow*[2] (Kühltisch mit strömender Kühlflüssigkeit; Temperaturmessung mit Thermometer; Verwendungsbereich bis —25° C; Verhinderung des Anlaufens der Durchsichtfenster durch Bestreichen mit einem Gemisch Glycerin-Wasser im Verhältnis 1 : 1), und b) von *Z. Harvalik*[3] (Mikrokammer in einem von Kühlflüssigkeit erfüllten Kühlblock; Temperaturmessung mittels Thermoelementes; Verwendungsbereich bis —180° C; Verhinderung des Beschlagens der Fenster durch Überleiten eines gekühlten trockenen Gasstromes unmittelbar über die Durchsichtfenster). Beide Apparaturen können natürlich auch oberhalb Zimmertemperatur verwendet werden, sind aber, insbesonders die Apparatur von *Z. Havarlik*, ziemlich kompliziert gebaut und erfordern eine Reihe von Nebenapparaturen, z. B. zur Konstanthaltung der Kühlflüssigkeitstemperaturen.

Prinzipiell sind bei einer solchen Apparatur drei Hauptpunkte zu beachten:

1. *eine möglichst wirksame und dabei gleichmäßige Kühlung von Probe und Temperaturmeßgerät*;

2. *eine regulierbare Abkühlungs- bzw. Erwärmungsgeschwindigkeit*;
3. *ein Verhindern des Beschlagens der Durchsichtfenster.*

In unserer Apparatur umspült ein vorgekühlter, scharf getrockneter Luftstrom in einer Kühlkammer sowohl die Probe als auch die ganze Thermometerkugel (Punkt 1); die Regulierung des Luftstromes mittels eines schraubbaren Quetschhahnes erfüllt die Forderung 2), während einerseits durch *Gasmasken-Klarscheiben* auf allen Durchsichtfenstern, anderseits noch durch eine möglichst gut wärme-isolierte Anbringung der Kühlkammer in einer größeren evakuierbaren Kassette das äußere Beschlagen der Fenster vermieden wird.

Beschreibung der Apparatur.

Der zur Kühlung verwendete Luftstrom kann an sich durch Druckluft oder Ansaugen — wir saugen an — erzeugt werden. Besonderes Augenmerk muß jedoch auf *schärfste Trocknung des Luftstromes* gelegt werden, da auch sehr kleine Wassermengen als vom kalten Luftstrom mitgerissene kleinste Eiskristalle (Eisstaub) eine klare Durchsicht in kürzester Zeit völlig verhindern können. Daher wurde die durch die Apparatur angesaugte Luft vorerst durch konz. Schwefelsäure, dann über Chlorcalcium, schließlich zur letzten Trocknung und gleichzeitigen Kühlung durch eine mit flüssiger Luft umgebene dünnwandige Kupferrohrschlange geleitet, die um eine zum Auffangen mitgerissenen Eisstaubes eigens vorgesehene Glasfalle (siehe Abb. 1) gewunden ist. Diese Anordnung bewirkt eine intensive Abkühlung des Luftstromes mit nur *einem* Dewar-Gefäß; der Verbrauch an flüssiger Luft ist entsprechend gering. Der so getrocknete und gekühlte Luftstrom gelangt auf kürzestem Weg direkt in die Kühlkammer; die Strömungsgeschwindigkeit und damit die Abkühlungs- bzw. Erwärmungsgeschwindigkeit wird mittels eines schraubbaren Quetschhahnes reguliert.

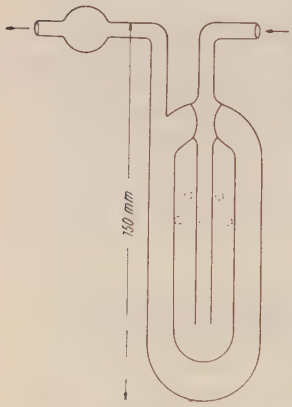


Abb. 1. Glasfalle zum Auffangen mitgerissenen Eisstaubes.

In der *Kassetten*wand sitzen die Zu- und Ableitungsanschlüsse für den Luftstrom, außerdem zwei Rohransätze zur Evakuierung und die mit Gummi abgedichteten Einlässe für das Thermometer und den Schieber (s. Abb. 2b). Sowohl der obere wie der untere Deckel der Kassette sind abschraubbar und mit Gummiringen abgedichtet. In die konzentrischen Durchbohrungen der Deckel sind, verschraubbar und mit Gummibeilagscheiben abgedichtet, kreisrunde Glasfenster und auf diesen die Klarscheiben (gegen den Raum!) eingesetzt (s. Abb. 2a). Diese Konstruktion der Kassette erlaubt, sie rasch in ihre Einzelbestandteile zu zerlegen. Zur

Herabsetzung des Feuchtigkeitsgehaltes der Luft *innerhalb* der Kassette wird diese evakuiert, außerdem wird auf dem Kassettenboden gut entwässertes Silikagel verteilt. Die Kassette steht auf kleinen Asbestscheiben

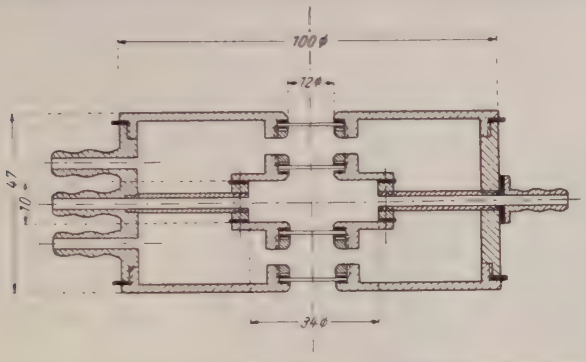


Abb. 2 a. Schnitt durch die Kassette mit eingesetzter Kühlkammer.

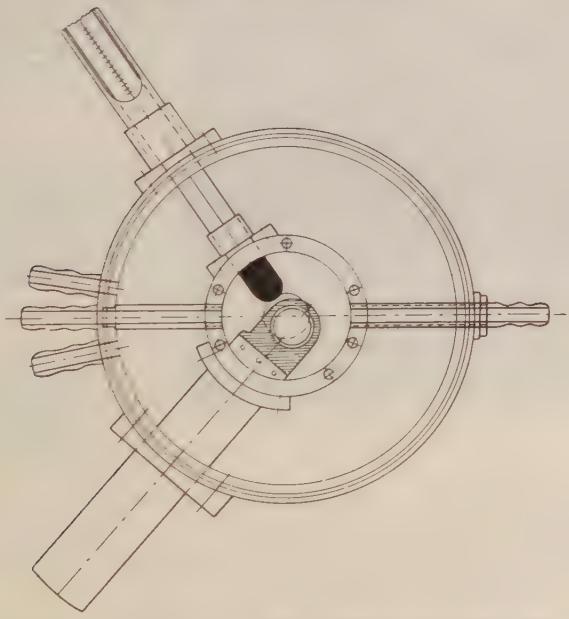


Abb. 2 b. Aufsicht auf die offene Kassette und Kühlkammer.

auf dem Mikroskoptisch. Ihre Höhe erlaubt die Verwendung eines normalen Mikroskops mit einer Objektivlinse f = 27 mm, 4,4fach; bei Scharfeinstellung auf die im Inneren der Kühlkammer befindliche Substanz beträgt der Abstand zwischen Objektivlinse und oberem Kassettendeckel noch zirka 5 mm.

Das Zuführungsrohr für den Luftstrom ist sowohl in die Kassette wie in die Kühlkammer einschraubbar, während das Absaugrohr mit der Kühlkammer fest verbunden und in die Kassette nur eingepaßt ist. Damit läßt sich die Kühlkammer jederzeit leicht aus der Kassette entnehmen.

Deckel und Boden der *Kühlkammer* sind aufschraubbar und enthalten die nach demselben Prinzip wie in die Kassettendeckel eingesetzten Durchsichtfenster mit den nach außen aufgelegten Klarscheiben.

Abb. 3.

Der *Schieber* ist aus Kunststoff; nur sein Endstück innerhalb der Kühlkammer ist aus Messing, das, kreisrund durchbohrt, auf einer schmalen Auflage zwischen zwei Objektträgergläsern die zu untersuchende Probe trägt.

Wir verwenden einstweilen ein mit seiner Kugel innerhalb der Kühlkammer befindliches Pentan-*Thermometer* mit gefärbtem Faden (Teilung 1/1 Grade; Bereich: $+25°$ bis $-80°$ C). Zur Thermometereichung wurden die im Temperaturbereich $+25°$ und $-40°$ C liegenden Schmelzpunkte von neun Reinstoffen bestimmt und damit eine auf $\pm 0{,}3°$ genaue Eichkurve für das Thermometer erhalten.

Abb. 3 zeigt die Anordnung mit geöffneter Kassette und Kühlkammer, eingesetztem Schieber und Thermometer.

Als untere Grenze des Meßbereiches halten wir einstweilen $-40°$ C ein, und zwar nur deswegen, weil bei dieser Temperatur der Unterschied zwischen Ablese- und Absolutwert bereits 4° beträgt und wir eine größere Korrektur nicht in Kauf nehmen wollen. Der Apparat selbst hingegen läßt eine klare Durchsicht bis zu weit tieferen Temperaturen zu. Selbst bei $-80°$ C treten auf den Klarscheiben der Kühlkammerdeckel nur einzelne grobe, die Sicht praktisch nicht beeinträchtigende Eiskristalle

auf, während die Klarscheiben der Kassettendeckel nur ganz geringfügig anlaufen; vorsichtiges Abwischen mit Filtrierpapier ermöglicht während der Beobachtungsdauer eine klare Durchsicht.

Die *Meßgenauigkeit* ergibt sich aus der Reproduzierbarkeit der Schmelzpunkte im Bereich bis $-40°$ C zu $\pm 0{,}3°$.

Durch Verwendung eines empfindlicheren und besser lokalisierten

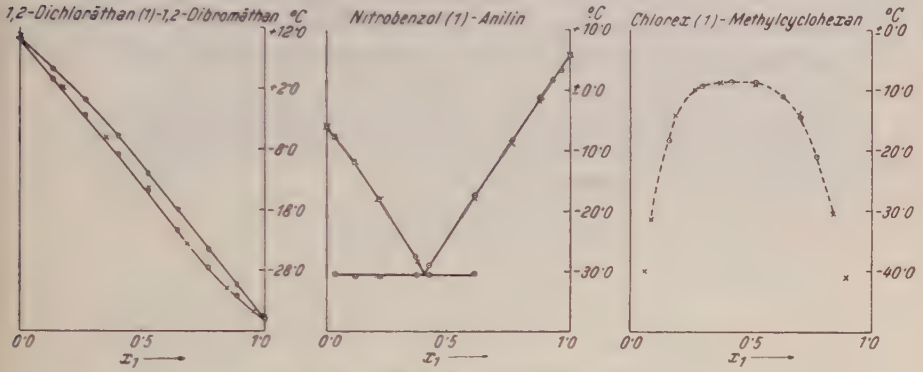


Abb. 4. Zustandsdiagramm als Meßbeispiele.
(Erl.: ⊙ Mikrobestimmungen; x Makrobestimmungen in Anordnung[1]).

Temperaturmeßgerätes wird voraussichtlich einerseits die untere Verwendungsgrenze erheblich herabgesetzt, anderseits die Genauigkeit erhöht werden können.

Der Verwendungsbereich der Apparatur erstreckt sich schon jetzt auch auf Temperaturen bei und oberhalb Zimmertemperatur. Auch Schmelzpunkte in dem sonst unbequemen Temperaturbereich zwischen $+15°$ und $40°$ C lassen sich ohne Schwierigkeit bestimmen; Versuche, bei denen der Luftstrom durch Erhitzen der Kupferrohrschlange (jetzt ohne Glasfalle!) erwärmt wird, ergaben bis $100°$ C innerhalb der Fehlergrenzen volle Übereinstimmung mit anderweitig bestimmten Schmelzpunkten.

Versuchsverlauf.

Mit geschlossenen Deckeln wird die Kühlkammer mit ihrem Luftabsaugrohr in die Kassette eingesetzt und durch Einschrauben des Luftzuführrohres innerhalb der Kassette in der richtigen Lage fixiert. Nun wird die Kassette verschlossen, das Thermometer und der mit der Probe beschickte Schieber bis zu den Markierungen für die richtige Stellung im Inneren der Kühlkammer eingeführt, die Kassette auf den Mikroskoptisch gestellt und evakuiert; das Zuführungsrohr für den Luftstrom wird mittels eines kurzen Gummischlauches mit der Glasfalle verbunden und das Luftabsaugrohr an eine Wasserstrahlpumpe oder Gasballastpumpe angehängt. Schließlich taucht man Kupferrohrschlange und Glasfalle in flüssige Luft, und reguliert mittels des schraubbaren Quetschhahnes die Abkühlungsgeschwindigkeit.

Experimentelle Ergebnisse[4].

Neben der Bestimmung von Schmelz- oder Umwandlungspunkten reiner Stoffe ist die Aufnahme von Zustandsdiagrammen binärer flüssiger Mischungen von besonderem Interesse. Als Anwendungsbeispiele und zur Überprüfung haben wir die Zustandsdiagramme der Systeme: 1,2-Dichloräthan-1,2-Dibromäthan (Mischkristalle), Anilin-Nitrobenzol (Eutektikum) und Chlorex-Methylcyclohexan (Mischungslücke) aufgenommen.

Die Übereinstimmung der unter dem Mikroskop bestimmten Schmelz-, bzw. Entmischungspunkte mit denen der Literatur ist, wie Abb. 4 zeigt, sehr gut.

Ich möchte es nicht verabsäumen, Herrn *A. Scheifinger*, Feinmechanikermeister unserer Institutswerkstätte, für die Herstellung der Apparatur meinen Dank auszusprechen.

Zusammenfassung.

Es wird eine einfache Laboratoriumsapparatur zur Mikrobestimmung von Schmelz-, Umwandlungs- bzw. Entmischungspunkten, einstweilen bis — 40° C, beschrieben. Die Kühlung erfolgt durch einen trockenen Luftstrom regulierbarer Strömungsgeschwindigkeit. Das Beschlagen der Durchsichtfenster wird durch Verwendung von Gasmasken-Klarscheiben verhindert.

Summary.

A simple laboratory apparatus is described for the microdetermination of melting-, transition-, and segregation-point, in the present down to − 40° C. The cooling is accomplished with a stream of dry air at a velocity which can be regulated. The fogging of the viewing window is prevented by the use of gas mask clear panes.

Résumé.

On décrit un appareil simple de laboratoire pour la microdétermination des points de fusion, de transformation et de démixtion, pour l'instant, allant jusqu'à − 40° C. Le refroidissement est produit par un courant d'air de vitisse réglée. La garniture de la fenêtre de visée est obturée au moyen d'une œillère de masque à gaz.

Literatur.

[1] *H. Tschamler*, Monatsh. Chem. **78**, 297 (1948).
[2] Ind. Engng. Chem., Analyt. Ed. **6**, 367 (1934).
[3] Ind. Engng. Chem., Analyt. Ed. **13**, 581 (1941).
[4] Die Messungen wurden von Herrn *H. Krischai* durchgeführt und mir zur Verfügung gestellt.

Aus dem Institut für Mikrochemie und Geochemie der Technischen Hochschule Graz.

Die Bestimmung von Uran neben Phosphorsäure*.

Von

Friedrich Hecht und Max Gerhold.

(Eingelangt am 2. Mai 1950.)

I. Allgemeines.

Der Urangehalt überschreitet in den sog. schwach radioaktiven Mineralien meist nicht einige Hundertstel Prozent. Aus diesem Grunde ist es erklärlich, daß die zur Isolierung des Urans anwendbaren Methoden im wesentlichen Anreicherungsoperationen darstellen. Um den Analysengang nicht allzu langwierig zu gestalten, muß schon zu Beginn der Analyse eine quantitative Isolierung des Urans erreicht werden.

Die von *F. Hecht* und *F. Korkisch*[1] sowie *F. Hecht* und *A. Grünwald*[2] angegebene Extraktion des Uranylnitrats mit Äther aus dem Nitratgemisch stellt eine überaus wirksame Anreicherung des Urans gegenüber den Hauptbestandteilen eines radioaktiven Minerals dar. Das Uran befindet sich danach im Extrakt etwa in der gleichen Konzentration wie die ursprünglich vorhandenen Hauptbestandteile. Soweit Fremdelemente (Eisen, Aluminium, Calcium, Magnesium oder andere) spurenweise in die ätherische Extraktionslösung eingehen, können sie mikroanalytisch vom Uran getrennt werden.

In den Monaziten liegen die in Frage kommenden Elemente bis auf den Phosphor (Phosphate) ungefähr in den gleichen Mengenverhältnissen vor wie in den bisher von *F. Hecht* und Mitarbeitern untersuchten schwach radioaktiven Mineralien. Es galt daher in erster Linie festzustellen, ob sich Uran auch in Gegenwart von Phosphorsäure vollständig ausäthern läßt, bzw. inwieweit dabei eine Trennung von Phosphorsäure möglich ist.

---

* Die vorliegende Arbeit ist ein Teil der Diplomarbeit von *M. Gerhold*, die am 5. 12. 1944 an der Technischen Hochschule Graz eingereicht wurde.

II. Die Extraktion des Urans neben Phosphorsäure.

Zum Zweck der Extraktion des Urans wurden verschieden zusammengesetzte Gemische von Uranylnitrat und Natriumphosphat auf ein kleines Volumen eingeengt und sodann quantitativ in einen *Schacherl*-Extraktor gebracht. Dieser war, anders als die für gewöhnliche organische Extraktionen in Verwendung stehenden, so gebaut, daß der die wäßrige Lösung enthaltende Teil mittels eines Wasserkühlmantels gekühlt werden konnte und ein völlig verlustfreies Einbringen und Entnehmen der Lösungen leicht möglich war. Um eine möglichst große Extraktionsgeschwindigkeit zu bewirken, war der Extraktionsteil der Apparatur in einfacher Weise so ausgeführt, daß der die Wasserschicht durchlaufende Äthertropfen bei kleinstem Wasservolumen einen möglichst langen Weg zurücklegen mußte. Für Mikrobestimmungen genügt für den Extraktor ein Fassungsraum von etwa 10 bis 15 ml.

Zunächst wurden je 104,1 mg Uran und 7,41 mg Phosphor verschieden lang und mit wechselnden Mengen Äther extrahiert (Tabelle 1).

Tabelle 1.

Angewandte Mengen		Extraktionsdauer in Stunden	ml Äther	mg P im Extrakt
mg U	mg P			
104,1	7,41	2	25	0,79
104,1	7,41	2	25	0,81
104,1	7,41	4	25	1,44
104,1	7,41	4	50	2,35
104,1	7,41	4	50	2,24

Die in Tabelle 1 angeführten Versuche zeigen, daß sich die Phosphorsäure nicht unerheblich in Äther löst, wobei die Löslichkeit sowohl von der Extraktionsdauer als auch von der Äthermenge abhängig ist. Nunmehr wurde untersucht, ob sich durch dreimaliges Extrahieren ein phosphorsäurefreier Extrakt erzielen läßt. Der ätherische Extrakt wurde dabei zur Trockne verdampft, der Rückstand nochmals in Ammoniumnitrat und Salpetersäure gelöst und abermals mit Äther extrahiert (Tabelle 2).

Tabelle 2.

Angewandte Mengen		Extraktionsdauer in Stunden	ml Äther	mg U im 3. Extrakt
mg U	mg P			
104,1	7,41	3 × 2	25	103,7
104,1	7,41	3 × 2	25	103,6
104,1	7,41	3 × 2	25	103,9

Aus Tabelle 2 ist ersichtlich, daß sich Uran in Anwesenheit kleiner Phosphorsäuremengen durch dreimaliges Ausäthern der mit Ammonium-

nitrat und Salpetersäure versetzten Lösung praktisch quantitativ isolieren läßt.

Im Anschluß daran wurde untersucht, ob eine Extraktion des Uranylnitrats auch neben *größeren* Phosphorsäuremengen quantitativ möglich ist. Es zeigte sich jedoch, daß, wenn sich in der Extraktionslösung Phosphorsäuremengen über 50 mg P befinden — Verhältnisse, wie sie in den Monaziten vorliegen —, eine Ausätherung des Uranylnitrats nicht zum Ziele führt, da auch nach sechs- bis siebenstündiger Extraktion in der Ausgangslösung noch immer Uran nachweisbar ist. Auch eine Veränderung der Ammoniumnitrat- und Salpetersäurekonzentration wirkte sich nicht in den Ergebnissen aus. Es erwies sich daher als notwendig, die Phosphorsäure, sofern sie in erheblichen Mengen vorliegt, vor der Isolierung des Urans abzuscheiden.

III. Trennung von Uran und Molybdän.

Da die Abscheidung der Phosphorsäure nur mit einem Überschuß von Ammoniummolybdat quantitativ verläuft, mußte auch das Verhalten kleiner Uranmengen in Gegenwart von Molybdän untersucht werden. Die durchgeführten Versuche erwiesen die Unmöglichkeit, Uran von größeren Mengen Molybdän durch direkte Extraktion des Uranylnitrats mit Äther zu trennen. Es war daher unabweislich, einen anderen Weg zur Trennung des Urans vom Molybdän zu erproben.

Die Abtrennung des Molybdäns als Molybdänsulfid in saurer Lösung erwies sich wohl als durchaus brauchbar, jedoch für den weiteren Trennungsgang einer Monazitanalyse als nicht zweckentsprechend, da auch andere Sulfide der Schwefelwasserstoffgruppe, vor allem das des für geologische Altersbestimmungen wichtigen Elementes Blei, mit dem Molybdän zusammen ausfallen würden. Die Trennung von Uran und Molybdän mit Ammoniumsulfid hingegen lieferte durchaus unbefriedigende Werte. Es blieben daher nur zwei gangbare Wege:

1. Die Trennung der beiden Elemente auf Grund der Löslichkeit des Molybdänchlorids bzw. der Unlöslichkeit des Uranylchlorids in Äther, die bei gleichzeitiger Anwesenheit größerer Eisenmengen auch dieses Element* unter einem abzutrennen gestattet;

2. die Abscheidung der Hauptmenge des Molybdäns als Molybdänsäure.

Die erste der angegebenen Methoden lieferte nach unseren Untersuchungen brauchbare Uranwerte, besitzt jedoch den Nachteil, daß man vorerst die Nitrate im salpetersauren Filtrat der Phosphorsäurefällung quantitativ in Chloride und sodann nach Abtrennung des Molybdänchlorids bzw. Eisenchlorids die übrigen Chloride wieder in Nitrate überführen muß, ehe man zur Isolierung des Urans schreiten kann. Man hat demnach mehrere langwierige und zeitraubende Operationen auszuführen,

* Eisen(III)-chlorid ist bekanntlich in Äther sehr stark löslich.

bevor die eigentliche Isolierung des Urans durch Extraktion mit Äther möglich ist.

Bei Prüfung des zweiten Weges zeigte sich, daß tatsächlich der Hauptanteil des Molybdäns durch Einengen des salpetersauren Filtrats der Phosphorsäurefällung als weißer, feinkristalliner Niederschlag abscheidbar ist. Dieser Niederschlag ist gut filtrierbar und kann durch Waschen mit heißem Wasser leicht von etwa zurückgehaltenen Resten von Uranylnitrat befreit werden. Da die Abscheidung des Molybdäns dabei nicht vollständig erfolgt, mußte geprüft werden, ob die Anwesenheit kleinerer Molybdänmengen die Extraktion des Uranylnitrats mit Äther nachteilig beeinflußt (Tabelle 3).

Tabelle 3.

Angewandte Mengen		Extraktionsdauer in Stunden	ml Äther	mg U im Extrakt
mg U	mg Mo			
104,1	40,07	4	50	103,4
104,1	60,10	4	50	103,7
104,1	80,15	4	50	103,6

Die Versuche lassen erkennen, daß kleinere Mengen von Molybdän bei der Extraktion von Uranylnitrat mit Äther nicht hinderlich sind. Man kann daher Uran im molybdänfreien ätherischen Extrakt quantitativ bestimmen.

Da sich also der Hauptanteil der bei der Phosphorsäurebestimmung anfallenden Molybdänmengen durch mehrmaliges Abrauchen mit Salpetersäure abscheiden läßt, kann das mit Ammoniumnitrat und Salpetersäure versetzte Filtrat ohne weiteres zur Isolierung des Urans mit Äther verwendet werden. Die ätherischen Extrakte wurden als vollständig molybdänfrei befunden. Die angegebene Methode erlaubt demnach ohne allzu wesentliche Komplizierung des Analysenganges, Uran kurz nach der Abtrennung der Phosphorsäure quantitativ durch Extraktion mit Äther zu isolieren. Sie ist auf jeden Fall dem Verfahren vorzuziehen, Uran erst in den Endfiltraten der Analyse zu bestimmen, da in diesem Fall bei Anwesenheit bloß geringer Uranmengen in der Regel viel zu wenig Uran gefunden wird.

IV. Arbeitsvorschrift.

Folgende Arbeitsvorschrift hat sich für die Isolierung des Urans in Gegenwart größerer Phosphorsäuremengen gut bewährt:

Zunächst entfernt man die Phosphorsäure in bekannter Weise durch Fällen mit Ammoniummolybdat. Dabei ist darauf zu achten, daß in einem Volumen von 50 ml nicht mehr als 100 mg P_2O_5 vorhanden sind. Das Filtrat der Phosphorsäurefällung engt man nach Zugabe von einigen

Milliliter konz. Salpetersäure auf ein kleines Volumen ein und filtriert von der ausgeschiedenen Molybdänsäure ab. Den Niederschlag wäscht man mit heißem Wasser und dampft, um die freie Salpetersäure möglichst zu entfernen, das Filtrat fast bis zur Trockne (Sirupkonsistenz) ein. Das Substanzgemisch wird mit ungefähr 7 bis 10 ml 10%iger Ammoniumnitratlösung und 0,5 bis 1 ml Salpetersäure (D = 1,4) quantitativ in den Extraktor gespült und extrahiert. Die Extraktionsdauer richtet sich nach der vorhandenen bzw. zu erwartenden Uranmenge: Bis ungefähr 50 mg Uran beträgt sie 3 Stunden, bei höheren Uranmengen 4 bis 5 Stunden. Nach der halben Extraktionszeit ist es notwendig, 0,5 ml Salpetersäure (D = 1,4) zuzusetzen. Nach der angegebenen Zeit befindet sich das Uran praktisch quantitativ und völlig rein im Extrakt. Der Äther wird im Vakuum der Wasserstrahlpumpe fortgesaugt, wozu man sich zweckmäßig einer größeren Absaugapparatur[3] bedient, in die das Kölbchen gestellt wird. Die Verdampfungsgeschwindigkeit des Äthers läßt sich durch gelindes Erwärmen erheblich steigern. Sobald kein Äther mehr übergeht, versetzt man die Lösung mit soviel 10%igem kohlensäurefreiem Ammoniak, als zum Ausfällen des Ammoniumuranats notwendig ist. Der dabei frei werdende restliche Äther wird abermals in der angegebenen Weise fortgesaugt, worauf man die Lösung zur Trockne eindampft. Den Rückstand nimmt man mit einigen Milliliter 10%iger Ammoniumnitratlösung und Salpetersäure auf, spült die Lösung quantitativ in den Extraktor und extrahiert sie zur Sicherheit noch einmal in der angegebenen Weise. Im ätherischen Extrakt der zweiten Ätherextraktion fällt man das Uran mit kohlensäurefreiem, 10%igem Ammoniak bis zur bleibenden Fällung von Ammoniumuranat, saugt dann den Äther ab und bestimmt das Uran als Uranyloxychinolat[4] oder photometrisch als Uranylrhodanid*.

Tabelle 4.

P angewendet in mg	U angewendet in mg	U gefunden** in mg
148,15	52,05	51,63
148,15	52,05	51,65
148,15	52,05	51,66
148,15	10,41	10,11
148,15	10,41	10,13
148,15	5,20	4,93
148,15	5,20	4,98

Die Ergebnisse der Beleganalysen (Tabelle 4) zeigen, daß das beschriebene Verfahren zur Uranbestimmung in Gegenwart erheblicher

* Die Veröffentlichung einer von uns gleichzeitig ausgearbeiteten photometrischen Uranbestimmung erfolgt demnächst in dieser Zeitschrift.

** Gravimetrisch bestimmt.

Phosphorsäuremengen zu nicht unbefriedigenden Resultaten führt, die allerdings sämtlich um 1 bis 3%, bei einigen wenigen Milligramm Uran um 4 bis 5% zu niedrig liegen. Der Minusfehler des Urans beträgt 0,2 bis 0,4 mg. Gerade solche kleine Uranmengen, deren Endbestimmung *mikroanalytisch* erfolgen muß, liegen aber in Monaziten vor. Aus diesem Grund hat Herr Dr. *F. Korkisch* mit einer Mitarbeiterin versucht, ein anderes Verfahren zur Bestimmung von Uran neben Phosphorsäure auszuarbeiten und auf die Monazitanalyse anzuwenden. Die Ergebnisse sind in der nachfolgenden Arbeit enthalten.

Zusammenfassung.

Es wird ein Verfahren zur Bestimmung des Urans in Gegenwart erheblicher Phosphorsäuremengen beschrieben, wie sie für eine geologische Zeitbestimmung nach der Bleimethode in Monaziten erforderlich wäre. Nach Fällung und Abtrennung der Phosphorsäure mit Ammoniummolybdat und anschließender Abscheidung der Hauptmenge des Molybdäns als Molybdänsäure läßt sich aus dem Filtrat Uran mittels Ausätherung des Uranylnitrats aus ammoniumnitrathaltiger, schwach salpetersaurer Lösung unter bedeutender Zeitersparnis isolieren.

Summary.

A process is described for the determination of uranium in the presence of considerable quantities of phosphoric acid as would be required for a geological measurement of time by the lead method in monazites. After precipitating and separating the phosphoric acid with ammonium molybdate, the major portion of the molybdenum is removed. The weakly nitric acid filtrate containing ammonium nitrate is then extracted with ether. In this way, the uranium is isolated, as uranyl nitrate, with marked saving of time.

Résumé.

On décrit une procédé de dosage de l'uranium dans des monazites, en présence de quantités importantes d'acide phosphorique. Ce dosage était nécessaire pour la détermination de l'âge géologique d'après la méthode au plomb. Après précipitation et séparation de l'acide phosphorique avec le molybdate d'ammonium, élimination complète de l'excès de molybdène, l'uranium est isolé de la liqueur filtrée, par l'éther, sous forme de nitrate d'uranyle et à partir d'une solution nitrique faible contenant du nitrate d'ammonium. On réalise une économie de temps importante.

Literatur.

[1] *F. Hecht* und *F. Korkisch*, Mikrochem. **28**, 30 (1940).

[2] *F. Hecht* und *A. Grünwald*, Mikrochem. **30**, 279 (1942).

[3] *E. Kroupa*, Mikrochem. **27**, 167 (1939). Vgl. *F. Hecht* und *J. Donau*, Anorganische Mikrogewichtsanalyse, Springer-Verlag, Wien. 1940. S. 80.

[4] *F. Hecht* und *W. Reich-Rohrwig*, Monatsh. Chem. **53/54**, 596 (1929). Vgl. *F. Hecht* und *J. Donau*, l. c., S. 205.

Aus dem anorganisch-chemischen Institut der Universität Graz.

Mikrobestimmung des Urans und Bleis in Monaziten.

Von

Franz Erwin Korkisch und **Olga Rigele.**

(Eingelangt am 26. April 1950.)

I. Einleitung.

Das Problem der Bestimmung des geologischen Alters von Gesteinen mit Hilfe der Radioaktivität hat in wissenschaftlichen Kreisen schon lange Interesse geweckt. Beweise hierfür liefern die vielen Arbeiten auf diesem Gebiete, welche seit Beginn dieses Jahrhunderts ausgeführt wurden.

Bei Mineralien, die Uran, Thorium oder beides in genügender Menge enthalten, verwendet man zur Altersbestimmung die Bleimethode. Man bestimmt den Uran- bzw. Thorium- und Bleigehalt, vorausgesetzt daß kein „plumbum commune" (gewöhnliches Blei mit dem Atomgewicht 207,21) vorhanden ist, was man durch eine Atomgewichtsbestimmung feststellen kann.

Viele Arbeiten befassen sich nun mit der quantitativen Bestimmung der radioaktiven Elemente in Gesteinseinschlüssen. Anfangs war man nur für die Bestimmung des Bleis, des stabilen Endgliedes der Zerfallsreihen dieser Elemente, auf analytisch-chemische Methoden angewiesen, während für die Bestimmung der radioaktiven Mutterelemente meist physikalische Methoden, und zwar die Messung der Radioaktivität angewendet wurden. Die hierbei resultierenden Ergebnisse waren aber nur dann befriedigend, wenn Minerale mit verhältnismäßig großem Gehalt dieser Elemente herangezogen wurden. Im allgemeinen aber erwiesen sich diese Methoden als zu ungenau, da nur selten mehr als Spuren aktiver Substanzen in Gesteinen anzutreffen sind.

Man ging also daran, auch die aktiven Bestandteile quantitativ analytisch zu bestimmen. In dieser Richtung sind vielfach Versuche mit wechselndem Erfolg unternommen worden. Es seien hier die Arbeiten von *A. C. Lane*[1], *O. B. Muench*[2], *C. N. Fenner*[3], und *W. F. Hillebrand*[4], sowie die Veröffentlichungen von *F. Hecht* mit *E. Kroupa*[5], *F. Korkisch*[6] und *A. Grünwald*[7] erwähnt. Während man in den USA noch vielfach die quantitativen Bestimmungen nach den bisher ge-

bräuchlichen Methoden durchführte, versuchten *F. Hecht* und Mitarbeiter neue Wege zu gehen. Es waren bis dahin nur langwierige Anreicherungsmethoden herangezogen worden, wobei die Hauptmengen der Minerale gefällt wurden und die Spurenelemente in den Filtraten verblieben. Es ist klar, daß auch nach mehrmaligen Umfällungen keine quantitative Erfassung der geringen Mengen an radioaktiven Elementen möglich war.

F. Hecht und Mitarbeiter versuchten nun durch Einführung neuer analytischer Methoden, die direkte Abtrennung der Spurenelemente von den Hauptbestandteilen der Minerale durchzuführen und die Bestimmung der gewünschten Bestandteile hinreichend genau zu gestalten. Daß dies gelungen ist, zeigen die Arbeiten von *F. Hecht* und *F. Korkisch* bei der Analyse der Zirkone und von *F. Hecht* und *A. Grünwald* bei der Analyse der Allanite. Einige Zeit vorher versuchten *F. Hecht* und *E. Kroupa*[8], ähnliche Ergebnisse auch bei Monaziten zu erzielen, doch gelang es ihnen nicht, eine ausreichend genaue Uranbestimmung auszuarbeiten, während die Bestimmungsmethoden des Thoriums und Bleis kaum verbesserungsbedürftig sind.

In der vorliegenden Arbeit sollte nun in Anlehnung an die oben angeführten Arbeiten versucht werden, auch für die Ermittlung der Uranmengen in Monaziten eine hinreichend genaue Methode auszuarbeiten.

Um die Schwierigkeiten zu erkennen, welche bei einer solchen Analyse auftreten können, ist es notwendig, die annähernde Zusammensetzung des Analysenmaterials zu kennen.

Monazit ist ein Gemisch von Phosphaten seltener Erden, das nur an einzelnen Stellen der Erdoberfläche, dort aber oft in ungeheuren Lagern, hauptsächlich in Form von Monazitsand, auftritt. Fundstätten sind an der brasilianischen Meeresküste, in Carolina (USA), Afrika, Ceylon, Indien usw. gelegen. Monazitsand ist ein buntes Gemenge von angeschwemmten sandigen Verwitterungsprodukten monazithaltiger Gesteine. Daneben kommt Monazit auch in Gesteinsmassiven in Form kristalliner Einschlüsse, als sogenannter Turnerit, vor. Eine Altersbestimmung dieser Einschlüsse kann somit Aufschluß über das Alter der Gesteinsschicht geben.

Tabelle 1. Zusammensetzung von Monazitsanden.

Bestandteil	%
Th	1,1 bis 8
U	Spur (einige Hundertstel %)
Pb	„ „ „ „
Ce	60
PO_4	20 bis 30

Die Zusammensetzung der Monazite entspricht annähernd der Formel:

$$x\,(La, Ce, Nd, Pr)_4\,(PO_4)_4 \cdot y\,Th_3(PO_4)_4$$

und Spuren von U_3O_8 und PbO.

Ähnlich wie in den Arbeiten von *Hecht-Korkisch*[6] und *Hecht-Grünwald*[7], sollten nun aus einer einzigen Einwaage sämtliche drei Bestandteile (Uran, Thorium und Blei) bestimmt und dabei die Einwaage möglichst klein gehalten werden (etwa 1 g). Unter solchen Bedingungen müssen freilich die Endbestimmungen für Blei und Uran nach mikroanalytischen Methoden erfolgen. Der Thoriumgehalt kann jedoch makroanalytisch ermittelt werden.

II. Vorversuche zur Trennung von Uran und Phosphorsäure.

Die größten Schwierigkeiten bei der Uranbestimmung in Monaziten bereitet die Trennung des Urans von der Phosphorsäure. Wir waren also bestrebt, geeignete Verfahren zu erproben, um dieses Problem möglichst einfach und genau zu lösen.

Beim Studium der Literatur konnten folgende Methoden zur Trennung von Uran und Phosphorsäure gefunden werden:

1. *Metazinnsäuremethode*[9].

Diese beruht auf der Trennung des Urans von der Phosphorsäure durch Bildung einer schwer löslichen Adsorptionsverbindung von Zinn- und Phosphorsäure. Bei großen Phosphorsäuremengen hält der voluminöse Niederschlag von Metazinnsäure viel Uran zurück.

2. *Bestimmung des Urans in phosphorhaltigen Mineralien.*[10]

Das Mineral wird mit Salpetersäure aufgeschlossen und die Kieselsäure abgeschieden. Nach der Entfernung des Bleis mit Schwefelwasserstoff und Oxydation der Lösung mit Salpetersäure wird die Phosphorsäure mit Ammoniummolybdat gefällt. In dem mit Ammoniak alkalisch gemachten Filtrat wird mit Schwefelwasserstoff das Uransulfid gefällt, filtriert und zu U_3O_8 verglüht.

3. *Bestimmung des Urans in phosphorhaltigen Erzen und in Carnotit*[11], *einem Uranylkaliumvanadat.*

Diese Methode beruht auf der Eigenschaft des Urans, mit Ammoniumcarbonat leicht lösliche, kohlensaure Komplexsalze zu bilden. Und zwar fällt man in neutraler Lösung mit Bleinitrat, Ammoniumcarbonat und Ammoniak das Vanadin; im Filtrat fällt man das Blei mit Ammoniumsulfid aus. Das Filtrat des abfiltrierten Bleisulfids enthält das Uran, das man in salpetersaurer Lösung mit Ammoniak fällt. Im Uranniederschlag ist hiebei noch das Aluminium enthalten, das gesondert gravimetrisch bestimmt und von der Uranauswaage abgezogen werden muß.

4. *Abtrennung der Phosphorsäure mittels Harzaustauschern (Wofatite)*[12].

a) Durch Anionenaustauscher (Wofatit M) wird die Phosphorsäure festgehalten, während die Kationen in der Lösung bleiben.

b) Mit Wofatit KS (Kationenaustauscher) kann man Uran aus der neutralen Lösung entfernen und dieses durch Behandlung mit Säuren aus dem Wofatit wieder in Lösung bringen. Die abfließende Lösung enthält die Phosphorsäure.

Bei diesen Trennungsverfahren ist es notwendig, möglichst im neutralen Medium zu arbeiten. Unter diesen Bedingungen würde aber das Uran als Phosphat ausfallen. Wird jedoch in saurer Lösung gearbeitet, kann keine quantitative Trennung erreicht werden. Unsere in dieser Richtung gemachten Versuche konnten dies nur bestätigen.

Prüft man die eben beschriebenen Trennungsverfahren auf ihre Brauchbarkeit für Monazitanalysen, so muß man erkennen, daß auf diese Weise auch nach Ausführung mehrerer Umfällungen keine vollständige Trennung des Urans von der Phosphorsäure erzielt werden kann. Es ergab sich daher die Notwendigkeit der Ausarbeitung eines neuen Trennungsverfahrens, welches den vorliegenden extremen Uran-Phosphorsäure-Mengenverhältnissen Rechnung trägt.

Hecht und *Korkisch*[6] bzw. *Hecht* und *Grünwald*[7] zeigten, daß die Abtrennung des Urans von den Hauptbestandteilen bei Zirkonen und Allaniten durch Ausätherung der salpetersauren Uranylnitratlösung im *Soxhlet*- bzw. *Schacherl*-Extraktor durchführbar ist. Sie benützten die Löslichkeit von Uranylnitrat in Äther in salpetersaurer bzw. gesättigter Ammoniumnitratlösung. *F. Hecht* und *A. Grünwald*[7] führten in ihrer Arbeit an, daß Uranylnitrat nur dann in Äther löslich ist, wenn die Ionisation des Uranylnitrats durch geeignete Zusätze weitgehend zurückgedrängt wird. Dies kann einerseits durch Zusatz von Ammoniumnitrat, anderseits durch starke Salpetersäure erreicht werden. Während *F. Hecht* und *F. Korkisch* die eingedampften Nitrate in der *Soxhlet*-Apparatur ausätherten, extrahierten *F. Hecht* und *A. Grünwald* die Uranlösungen im *Schacherl*-Extraktor.

Wir versuchten nun, dieses Verfahren auch für die Trennung des Urans von der Phosphorsäure anzuwenden, und bedienten uns dabei der *Hecht-Grünwald*schen Arbeitsweise, welche zweifellos experimentelle Vorteile bietet.

Da bei der Verminderung der Ionisation des Uranylnitrats mit Ammoniumnitrat keine p_H-Änderung in saurer Richtung eintritt und wegen der Löslichkeit der Salpetersäure in Äther die Acidität der Lösung während der Extraktion allmählich abnimmt, mußten wir von der Verwendung von Ammoniumnitrat absehen. Im Laufe der Extraktion würden schließlich die Phosphate des Thoriums, der seltenen Erden und auch des Urans ausfallen und so beträchtliche Mengen Uran im Extraktionsrückstand verbleiben. Wir führten daher unsere Versuche in stark salpetersaurer Lösung aus, wobei die sinkende Acidität von Zeit zu Zeit durch Zugabe von Salpetersäure ausgeglichen wurde.

Die ersten rein informativen Versuche der Uran-Phosphorsäure-Trennung nach dieser Methode wurden im Schütteltrichter ausgeführt und dann im Extrakt und Extraktionsrückstand beide Trennungspartner quantitativ bestimmt. Es wurden je 50 ml Uranylnitratlösung (entsprechend 57,5 mg U) und 20 ml Dinatriumphosphatlösung (entsprechend 144,4 mg P_2O_5) gemeinsam eingedampft, in 25 ml Wasser und 25 ml konz. Salpetersäure aufgenommen und die entstandene Lösung im Schütteltrichter eine halbe Stunde mit 50 ml Äther ausgeschüttelt. Die nach bisher üblichen Methoden ausgeführten Analysen zeigten, daß etwa 20% des Urans und auch geringe Phosphorsäuremengen sich im Äther gelöst hatten.

Weitere Versuche wurden ausgeführt, um durch kontinuierliche Extraktion im *Schacherl*-Extraktor eine quantitative Trennung zu erreichen. Diese führten jedoch zu denselben Ergebnissen. Die Versuche liefern den Beweis dafür, daß der Hauptanteil des Urans bei der Ausätherung im Rückstand verbleibt, somit das Verfahren, das Uran durch Ausätherung in salpeter-

saurer Lösung im *Schacherl*-Extraktor quantitativ in den Extrakt zu bringen, für Monazite in dieser Form ungeeignet ist. Auch das Extrahieren im *Schacherl*-Apparat zeigte, daß Phosphorsäure in Äther etwas löslich ist. Es mußte demnach ein neuer gangbarer Weg zur Entfernung der störenden Phosphorsäure gefunden werden.

F. Hecht und *M. Gerhold* verfolgten in einer an anderer Stelle veröffentlichten Arbeit* dasselbe Ziel. Sie fanden ebenfalls, daß sich auch Phosphorsäure etwas in Äther löst. Bei Anwesenheit von geringen Mengen Phosphorsäure war eine quantitative Trennung des Urans von der Phosphorsäure durch mehrmaliges Ausäthern in salpetersaurer Lösung möglich. Waren aber größere Phosphorsäuremengen zugegen, wie es ja bei den Monaziten der Fall ist, so wurde in stark sauren Lösungen eine erhebliche Uranmenge im Extraktionsrückstand zurückgehalten und außerdem ging noch Phosphorsäure in den Ätherextrakt.

Sie versuchten nun, die Methode von *F. Hecht* und *Grünwald*[7] auf Monazitanalysen anzuwenden. Sie trennten aber die Phosphorsäure vor der Ausätherung des Urans mit Ammoniummolybdat von den übrigen Mineralbestandteilen ab. Diese Methode ist umständlich und zeitraubend und es können auch Fehler dadurch entstehen, daß die großen nachher abgeschiedenen Molybdänsäuremengen Uranspuren mitreißen.

Nachdem die vorstehend beschriebenen Versuche zur Ausätherung des Urans in salpetersauren Lösungen zu keinen befriedigenden Ergebnissen geführt hatten, wollten wir die Phosphorsäure in eine Verbindung überführen, welche ihrerseits die Extraktion des Urans nicht beeinflussen kann. Eine Fällung der Phosphorsäure kam hier nicht in Frage, deshalb versuchten wir diese durch Zugabe von mehrwertigen Ionen in stabile Komplexsalzlösungen überzuführen. Als Ionenzusätze schienen hier Eisen-3-ionen am geeignetsten zu sein. Schon die ersten Versuche führten zu positiven Ergebnissen.

Es wurden 5 ml Uranylnitratlösung (entsprechend 5,75 mg U) zusammen mit 10 ml Phosphatlösung (entsprechend 72,2 mg P_2O_5) eingedampft, mit einer salpetersauren Lösung von chlorionen-freiem Eisen-3-nitrat aufgenommen, soweit als möglich eingeengt und unter gründlichem Nachspülen mit heißem Wasser in den *Schacherl*-Extraktor gebracht. Bekanntlich ist Eisen bei Anwesenheit von Chlorionen ebenfalls ätherlöslich. Nach der Ausätherung wurde der Extrakt vom Äther befreit, mit Wasser aufgenommen, mit Salzsäure angesäuert und schließlich das etwa mitgelöste Eisen mit Hydroxylaminhydrochlorid und Ammoniak abgetrennt. Nach dem Filtrieren und dem Zerstören des Hydroxylaminhydrochlorids im Filtrat wurde das Uran als 8-Oxychinolat in bekannter Weise bestimmt.

Zur Ermittlung der kürzesten Extraktionszeit sowie der nötigen Eisen-3-nitratmenge, bei welcher noch eine quantitative Erfassung des Urans möglich ist, wurden mehrere Versuche ausgeführt, wobei die Extraktionsdauer einerseits und der Eisen-3-nitratzusatz anderseits vari-

* Siehe die vorausgehende Arbeit dieser Autoren.

iert wurden. Aus den Tabellen 2 und 3 ist zu ersehen, daß die besten Ergebnisse bei Verwendung von 4 g Eisen-3-nitrat und einer Extraktionsdauer von vier Stunden erzielt werden.

Tabelle 2. Uranwerte bei wechselnder Extraktionsdauer.

Extraktionsdauer Stunden	Uran		
	angewendet	gefunden	
	mg	mg	%
8	5,750	5,724	99,54
4 + 4	5,750	5,613	97,62
4 + 4	5,750	5,731	99,67
6	5,750	5,685	98,87
6	5,750	5,720	99,48
4	siehe Tabelle über vierstündige Extraktionsdauer 99%		
2 + 2	5,750	5,537	96,29
2 + 2	5,750	5,584	97,11
3	5,750	5,413	94,13
3	5,750	5,494	95,54

Tabelle 3. Uranwerte nach vierstündiger Extraktion.

Lfd. Nr.	Angewendet				Eisen-3-nitrat	Im Extrakt gefunden			
	Uran		P_2O_5			Uran		P_2O_5	
	ml	mg	ml	mg	g	mg	%	mg	%
1	5	5,75	10	72,2	2	5,50	95,65		
2	5	5,75	10	72,2	3	5,57	96,87		
					3	5,61	97,56	0,11	0,08
					4	5,734	99,72		
					4	5,741	99,84		
3	5	5,75	10	72,2	4	5,800	100,86		
					4	5,802	100,90		
					4	5,821	101,23		
					4	5,905	102,69	0,012	0,009
4	10	11,50	5	36,1	4	11,610	100,95	Spur	
5	10	11,50	10	72,2	4	11,902	103,48		

Da bei einigen Versuchen mehr als 100% des angewendeten Urans gefunden wurden (siehe Tabelle 3), mußte der Extrakt quantitativ auf Phosphorsäure geprüft werden. Zu diesem Zwecke wurden 10 ml Phosphatlösung einmal mit 3 g und einmal mit 4 g Eisen-3-nitrat unter sonst gleichen Versuchsbedingungen extrahiert. Der Extrakt wurde, wie beschrieben, vom Äther befreit und eingeengt. Aus der Lösung wurde

nun die Phosphorsäure nach der Mikromethode mit Ammoniummolybdat gefällt und bestimmt.

In zwei Versuchen wurden 0,54 mg bzw. 1,276 mg P_2O_5 gefunden. Diese geringen Phosphatmengen wurden bei der Bestimmung des Urans durch Ausätherung stets mitgewogen und dadurch die hohen Uranwerte verursacht.

Um nun auch noch diese Spuren Phosphat zu entfernen, wurde in einer Reihe von Versuchen nach Extraktion in beschriebener Weise die extrahierte Uranmenge bestimmt, das Uranoxyd mit Salpetersäure wieder gelöst und nach Zusatz von weiteren 3 g Eisen-3-nitrat neuerlich der Extraktion unterzogen. Im Extrakt wurde wie in den vorhergehenden Versuchen das Uran bestimmt. In diesen Uranrückständen konnte keine Phosphorsäure mehr nachgewiesen werden. Die Ergebnisse sind den folgenden Tabellen zu entnehmen.

Tabelle 4. Uranwerte nach einmaliger Extraktion.

Lfd. Nr.	Phosphat angewendet		Uran angewendet		Uran gefunden	
	ml	mg	ml	mg	%	mg
1	20	144 4	10	11,50	114,44	13,16
2	15	108,3	10	11,50	111,41	12,81
3	10	72,2	20	23,00	103,11	23,71
4	5	36,1	30	34,50	102,79	35,46

Tabelle 5. Uranwerte nach der zweiten Extraktion.

Lfd. Nr.	Phosphat angewendet		Uran angewendet		Uran gefunden	
	ml	mg	ml	mg	%	mg
1	20	144,4	10	11,50	100,08	11,510
2	15	108,3	10	11,50	100,13	11,516
3	10	72,2	20	23,00	100,9	23,212
4	5	36,1	30	34,50	99,36	34,281

Diese Werte bewegen sich alle innerhalb der Fehlergrenze von 1% und waren durchaus befriedigend. Somit war die gestellte Aufgabe der Trennung des Urans von der Phosphorsäure als gelöst zu betrachten.

III. Analyse von Testmischungen.

A. Herstellung der Testlösungen:

Vor Anwendung der Analysenmethode für natürliche Monazite sollte diese an sogenannten „Testmischungen" erprobt werden. Unter diesen versteht man ein Gemisch von Lösungen jener Elemente oder deren Verbindungen,

welche auch in den natürlichen Mineralien enthalten sind. Solche Testmischungen entsprechen dann der Zusammensetzung nach diesen Mineralen nach erfolgtem Aufschluß.

Für diese Mischungen wurden folgende Lösungen verwendet und deren Gehalt, wie unten angegeben, genau ermittelt:

Calciumchloridlösung: Der Gehalt an Calcium wurde durch Fällung als Sulfat bestimmt.
10 ml der Lösung enthalten 92,17 mg Calcium.

Aluminiumchloridlösung: Das Aluminium wurde mit Ammoniak gefällt und als Al_2O_3 bestimmt.
In 10 ml sind 22,2 mg Aluminium enthalten.

Eisenchloridlösung: Das Eisen wurde mit Ammoniak als Hydroxyd gefällt und als Fe_2O_3 bestimmt. Außerdem wurde die Lösung maßanalytisch nach *Zimmermann-Reinhard* überprüft.
In 10 ml wurden 226,9 mg Eisen gefunden.

Magnesiumnitratlösung: Das Magnesium wurde als Pyrophosphat bestimmt.
10 ml dieser Lösung entsprechen 51,42 mg Magnesium.

Manganchloridlösung: Das Mangan wurde ebenfalls als Pyrophosphat bestimmt.
In 10 ml dieser Lösung sind 218,0 mg Mangan enthalten.

Dinatriumphosphatlösung: Bestimmung als P_2O_5. 24 MoO_3.
10 ml entsprechen 72,2 mg P_2O_5.

Thoriumnitratlösung: Das Thorium wurde durch Fällung mit Ammoniak und Verglühen des Niederschlages zum Oxyd halbmikroanalytisch bestimmt.
10 ml ergaben im Mittel von vier Bestimmungen 41,60 mg Thorium.

Uranylnitratlösung: Der Urangehalt wurde durch Fällung des Urans als Oxychinolat mikroanalytisch ermittelt.
Aus sechs Bestimmungen wurde im Mittel in 10 ml der Lösung ein Urangehalt von 11,50 mg Uran gefunden.

Bleinitratlösung: Das Blei wurde mikroanalytisch als Sulfat bestimmt. Aus vier Bestimmungen wurde im Mittel in 10 ml der Lösung ein Bleigehalt von 17,34 mg Blei gefunden.

Die für die Mischungen verwendeten Nitrate der seltenen Erden wurden folgendermaßen hergestellt:

Eine Einwaage von ungefähr 600 mg der Oxyde von Cer, Lanthan und Neodym wurde im Platintiegel mit Natriumpyrosulfat aufgeschlossen, die Schmelze erkalten gelassen, in warmem, salpetersäurehaltigem Wasser gelöst, die Hydroxyde mit Ammoniak gefällt, filtriert und der Niederschlag in Salpetersäure gelöst.

Für die Testmischungen wurden von den so bereiteten und eingestellten Lösungen verwendet:

Calciumchloridlösung: 8 ml der auf das 10fache verdünnten Lösung enthalten	10,317 mg CaO (7,374 mg Ca)
Aluminiumchloridlösung: 4 ml entsprechen	16,782 mg Al_2O_3 (8,88 mg Al)
Eisenchloridlösung: 6 ml der auf das 10fache verdünnten Lösung entsprechen	19,465 mg Fe_2O_3 (13,614 mg Fe)

Magnesiumnitratlösung: 7 ml der auf das 10fache verdünnten Lösung entsprechen	5,967 mg MgO (3,599 mg Mg)
Manganchloridlösung: 10 ml der auf das 10fache verdünnten Lösung entsprechen	2,815 mg MnO (2,18 mg Mn)
Dinatriumphosphatlösung: 30 ml enthalten	276,6 mg P_2O_5
Thoriumnitratlösung: 20 ml enthalten	83,2 mg Th
Uranylnitratlösung: 5 ml enthalten	5,75 mg U
Bleinitratlösung: 5 ml enthalten	8,67 mg Pb
Außerdem wurden zugefügt:	
50 mg festes Natriumsilikat (Merckpräparat), enthaltend 500 bis 600 mg seltene Erden (Lanthan, Neodym, hauptsächlich Cer) als Oxyde.	24,6 mg SiO_2

Zuerst wurden die Lösungen, welche Chlorionen enthielten, gemeinsam mehrmals mit Salpetersäure zur Trockene eingedampft und dann mit den Nitratlösungen und dem Dinatriumphosphat vereinigt. Hierauf wurden die eingewogene Menge Natriumsilikat und die durch Bisulfataufschluß in Lösung gebrachten seltenen Erden hinzugefügt. Nun entsprach die Mischung etwa der Zusammensetzung der natürlichen Monazite.

B. Analysengang.

Nach dem Aufschluß des Minerals ergab sich die Frage, welches von den Elementen Uran, Blei und Thorium zuerst bestimmt werden sollte. Da beabsichtigt war, diese Bestimmungen mit einer einzigen Einwaage durchzuführen, mußte die Wahl auf die Nebenelemente Blei bzw. Uran fallen. Dies war deshalb notwendig, da die Hauptmenge, wenn sie zuerst gefällt wird, stets von den Nebenmengen etwas okkludiert und so deren quantitative Bestimmung erschwert. Im Monazit sollte folglich zuerst das Blei abgeschieden werden, da dies mit der gewählten Aufschlußmethode am besten zu vereinbaren war. Hierauf sollte die Bestimmung des Urans folgen und schließlich das Thorium neben den seltenen Erden bestimmt werden. Im Einklang mit den Arbeiten von *F. Hecht* und *E. Kroupa* wurde für die Bestimmung des Bleis und Thoriums und nach eigenen Erfahrungen für die Bestimmung des Urans nachstehender Analysengang als zweckmäßig erachtet.

1. *Aufschluß.*

1 g des Minerals wird im Platintiegel eingewogen, mit 4 ml Schwefelsäure und 8 ml Flußsäure versetzt und zunächst auf dem Wasserbade abgeraucht. Sobald keine Flußsäuredämpfe mehr entweichen, stellt man den bedeckten Tiegel auf das Sandbad und erhitzt zunächst mit kleiner, später mit größerer Flamme. Wenn die Gasentwicklung nachgelassen hat, erhitzt man über freier Flamme weiter.

2. *Bleibestimmung**.

Die Lösung läßt man erkalten, spült die Masse quantitativ mit 20 bis 30 ml Wasser in ein 250 ml fassendes Jenaer Becherglas, wobei man den Tiegel gut außen und innen mit einer Gummifahne säubert und die Spülflüssigkeit im selben Becherglas auffängt. Nach dem Einengen auf ein Volumen von 20 ml versetzt man die erkaltete Lösung mit 40 ml Alkohol und läßt über Nacht stehen. Am nächsten Tag wird durch ein Blaubandfilter dekantiert (Hauptfiltrat) und viermal mit je 10 ml Alkohol gewaschen. Der im Becherglas verbliebene Rückstand enthält das ganze Blei, aber auch sehr viel andere Bestandteile. Er wird zum Verjagen des Alkohols auf dem Wasserbad getrocknet, wobei man zweckmäßig etwas Wasser zusetzt, um Verluste durch Verspritzen zu vermeiden. Hierauf löst man den Rückstand in heißer Salpetersäure (1:1), spritzt das vorher verwendete Filter ebenfalls mit heißer Salpetersäure (1:1) und dann mit heißem Wasser in das den gelösten Rückstand (Hauptmenge Blei) enthaltende Becherglas hinein ab. Ein Teil der Salzmasse löst sich dabei auf. Nun dampft man zur Entfernung der Salpetersäure ein, versetzt den Rückstand mit 0,5 ml Schwefelsäure und etwas Wasser, dampft nochmals ein und erhitzt vorsichtig über offener Flamme bis zum beginnenden Entweichen von Schwefelsäuredämpfen. Nach Zugabe von 100 ml Wasser und etwa 5 bis 10 mg Kupfer(Sulfatlösung) leitet man in die heiße Flüssigkeit ohne Rücksicht auf den verbliebenen Rückstand Schwefelwasserstoff bis zum Erkalten ein. Das so gefällte Bleisulfid wird mit Hilfe eines Porzellanfilterstäbchens und einer Mikroabsaugeapparatur[13] filtriert und mit schwach schwefelsaurem Schwefelwasserstoffwasser (weniger als 1 Vol.% H_2SO_4 enthaltend) gewaschen. Dann löst man den Rückstand in 15 ml „verkehrtem Königswasser". Das Porzellanfilterstäbchen wird in ein 25 ml-Bechergläschen gebracht, zuerst mit heißer Salpetersäure (1:1), nachher mit heißem Wasser durchgespült. Die Spülflüssigkeit fängt man im selben Becherglas auf, in dem sich die Lösung der Sulfide in „verkehrtem Königswasser" befindet. Nun wird die Lösung eingedampft, der Rückstand mehrmals mit Salzsäure abgeraucht, was nicht sehr viel Zeit in Anspruch nimmt, mit 1 ml Salzsäure kurz erwärmt und mit 100 ml heißem Wasser versetzt; der nun ungelöst gebliebene Rückstand ist bedeutend geringer als vor der ersten Sulfidfällung. Bis zum Erkalten wird neuerlich Schwefelwasserstoff eingeleitet, der Niederschlag mittels Porzellanfilterstäbchens filtriert, mit schwach salzsaurem Schwefelwasserstoffwasser (weniger als 1 Vol.% HCl enthaltend) gewaschen, in „verkehrtem Königswasser" in Lösung gebracht und eingeengt. Das Filterstäbchen wird, wie oben beschrieben, mit heißer Salpetersäure (1:1) und heißem Wasser durchgespült, wobei man die Spülflüssigkeit in einem Porzellantiegel auffängt und eindampft. Die eingeengte Lösung der Hauptmenge bringt man unter Nachspülen mit Salpetersäure in denselben Porzellantiegel. Nun erfolgt der Übergang von der Makro- zur Mikromethodik. Man fügt 0,5 ml Schwefelsäure zu, dampft ein und raucht schließlich den größten Teil der Schwefelsäure ab. Nach dem Verdünnen mit heißem Wasser auf 8 bis 10 ml wird mittels eines Gaseinleitungsrohres[14] Schwefelwasserstoff eingeleitet. Den Sulfidniederschlag filtriert man mittels eines Porzellanfilterstäbchens und wäscht mit schwach salzsaurem Schwefelwasserstoffwasser (weniger als 1 Vol.% HCl enthaltend) nach. Tiegel und Stäbchen samt

* Da diese Methode sehr ähnlich dem von *F. Hecht* und Mitarbeitern (l. c.) ausgearbeiteten Verfahren ist, wird sie hier nur in Kleindruck gebracht.

Niederschlag trocknet man auf dem Wasserbad zur Entfernung der Salzsäure und digeriert zunächst mit verdünnter, dann mit stärkerer Salpetersäure (bis 1:1)*. Hierauf saugt man die salpetersaure Lösung, sobald der abgeschiedene Schwefel rein gelb erscheint, durch das Filterstäbchen unter gründlichem Nachspülen mit heißer Salpetersäure (1:1) und heißem Wasser in einen Platintiegel über, der gemeinsam mit einem Platinfilterstäbchen auf 0,1 mg genau gewogen worden ist. Nach Abrauchen mit Salpetersäure und ausreichendem Trocknen des Porzellantiegels und Filterstäbchens auf dem Wasserbad vertreibt man den zurückgebliebenen Schwefel durch Erhitzen mit kleiner Flamme. Nach längerem Digerieren von Tiegel und Stäbchen mit Salpetersäure (1:1) auf dem Wasserbad saugt man die Flüssigkeit in den Platintiegel zur Lösung der Hauptmenge (Blei- und Kupfernitrat enthaltend). Nach Zusatz von 1 ml konz. Schwefelsäure wird soweit als möglich auf dem Wasserbad eingedampft und dann über kleiner Flamme vorsichtig so lange erhitzt, bis Schwefelsäuredämpfe auftreten. Man läßt erkalten, versetzt mit je 3 ml Wasser und Alkohol und läßt zugedeckt über Nacht stehen. Nach dieser Zeit filtriert man und wäscht dreimal mit je 1 ml Waschflüssigkeit (1 ml konz. Schwefelsäure, 25 ml Wasser und 25 ml Alkohol), dann zweimal mit je 0,5 ml reinem Alkohol. Nun entfernt man den Alkohol durch Erhitzen auf dem Wasserbad, glüht den Rückstand bei 600° und wägt auf 0,1 mg genau. Dabei ist zu beachten, daß das Bleisulfat nicht über 500 bis 600° erhitzt wird, denn nach *W. F. Hillebrand* und *G. E. F. Lundell*[15] beginnt die Zersetzung des Bleisulfats bereits bei 637° und wird bei 705° energisch.

Zur Reinigung des Bleisulfats erwärmt man den Platintiegel samt Stäbchen und Bleisulfatniederschlag längere Zeit mit 20%iger ammoniakalischer Ammoniumacetatlösung auf dem Wasserbad. Hierauf wird durch das Filterstäbchen abgesaugt und das Filtrat in einem Bechergläschen mit 25 ml Fassungsraum aufgefangen. Der Tiegel wird nochmals mit der gleichen Menge Ammoniumacetat erwärmt und die Lösung in dasselbe Bechergläschen gesaugt. Nun engt man die Flüssigkeit auf dem Wasserbad auf etwa 10 ml ein, versetzt mit 0,1 ml konz. Salzsäure und leitet durch ein Mikrogaseinleitungsrohr[14] Schwefelwasserstoff ein. Der Bleisulfidniederschlag wird mittels Porzellanfilterstäbchens filtriert und mit heißer Salpetersäure (1:1) gelöst. Diese Lösung saugt man dann in einen samt Filterstäbchen auf 5 γ genau gewogenen Platintiegel über und wiederholt hier, wie bereits beschrieben, die Fällung als Sulfat. Man fällt so oft um, bis ein etwa auf 20 γ konstanter Wert erhalten wird. Meistens ist dies nach zwei bis drei Umfällungen der Fall.

3. *Uranbestimmung.*

Die bei den Sulfidfällungen und bei der ersten mikroanalytischen Sulfatfällung anfallenden Filtrate vereinigt man mit dem Hauptfiltrat und engt weitgehend ein. Um die Sulfat-Ionen aus der Lösung zu entfernen, wird mit überschüssigem kohlensäurefreiem Ammoniak versetzt, wobei Uran mit allen schwer löslichen Hydroxyden ausfällt. Wenn das Filtrat nach der Fällung mit Ammoniak nicht farblos erscheint, wird es eingeengt, um die im Überschuß des Fällungsmittels etwa in Lösung gehal-

* Dabei ist zu empfehlen, den Tiegel mit einem in der Mitte durchlochten Uhrglas zu bedecken, um Verluste durch Verspritzen zu vermeiden.

tenen Doppelcarbonate quantitativ auszufällen. Es kann nämlich Kohlensäure aus der Luft unter Bildung von Ammoniumcarbonat aufgenommen werden, das die quantitative Abscheidung des Urans mit Ammoniak verhindert. Dieses Ammoniumcarbonat zersetzt sich beim Erhitzen. Man filtriert, wäscht mit heißem, ammoniumnitrathaltigem Wasser und löst den Niederschlag in 10 ml Salpetersäure (1:1). Diese Lösung versetzt man mit 4 g Eisen-3-nitrat und engt soweit als möglich ein. Das Eisen-3-nitrat muß chlorfrei sein, da das Eisen-3-phosphat in Eisen-3-chlorid nicht unerheblich löslich ist.

Nun bringt man die Lösung in den *Schacherl*-Extraktor und spült gründlich mit heißem, salpetersäurehaltigem Wasser nach. Nach zweistündiger Extraktion mit Äther wird die Salpetersäure der Lösung erneuert, indem man 4 ml Säure (1:1) durch den Kühler in den Extraktor einfließen läßt. Man setzt nun die Extraktion durch weitere zwei Stunden fort. Nun wird der Extrakt durch Absaugen vom Äther befreit und nach Zusatz von 2 g Eisen-3-nitrat nochmals vier Stunden extrahiert. Nach neuerlichem Absaugen des Äthers aus dem Extrakt dampft man zur Trockene ein.

Man raucht mit Salzsäure mehrmals ab, um die Nitrate in Chloride überzuführen. Nun nimmt man mit Salzsäure und Wasser auf, setzt 0,5 g Hydroxylaminhydrochlorid zu und fällt das Eisen mittels Ammoniaks in der Siedehitze aus. Sodann kocht man noch kurz auf und läßt den Niederschlag eine halbe Stunde auf dem Wasserbad absitzen. Nach erneutem Zusatz von Ammoniak bis zum starken Vorwalten des Geruches filtriert man auf ein kleines Papierfilter und wäscht mit warmer, ammoniakalischer 5%iger Ammoniumnitratlösung aus. Das Filtrat (F_1, die Hauptmenge des Urans enthaltend) stellt man zunächst beiseite.

Den Niederschlag löst man in Salpetersäure auf und dampft die Lösung auf dem Wasserbad zur Trockene ein. Dieser Eindampfrückstand wird mit 10 bis 20 ml wasserfreiem Äther digeriert und die Lösung durch ein Porzellanfilterstäbchen in einen Porzellantiegel übergesaugt, wobei man zweimal mit ein wenig Äther nachspült. Das im Tiegel befindliche Filtrat wird in der Absaugvorrichtung vom Äther befreit, der Tiegel außen und die Apparatur innen gut mit heißem Wasser abgespült und die Flüssigkeiten im Tiegel gesammelt. Die Lösung dampft man auf dem Mikrowasserbad nach *W. Reich-Rohrwig*[16] ein und nimmt den Rückstand mit 0,5 ml Salzsäure (1:1) und 6 ml Wasser auf. Nach Zusatz von 0,1 g Hydroxylaminhydrochlorid erwärmt man die Lösung im bedeckten Tiegel und versetzt dann mit einem Überschuß an Ammoniak. Nun läßt man die Fällung eine Viertelstunde auf dem Mikrowasserbad absitzen, filtriert noch warm mit Hilfe eines Porzellanfilterstäbchens und wäscht mehrmals mit je 0,5 ml warmer, ammoniakalischer 5%iger

Ammoniumnitratlösung nach. Das so erhaltene uranhaltige Filtrat (F_2) stellt man ebenfalls beiseite.

Der Niederschlag wird nochmals in 0,5 ml Salzsäure und ein wenig Wasser gelöst, die Flüssigkeit durch das Filterstäbchen in einen anderen Porzellantiegel gesaugt, gut mit heißem Wasser und wenig Salzsäure nachgewaschen und schließlich nochmals der eben beschriebenen Behandlung mit Hydroxylaminhydrochlorid und Ammoniak unterworfen. Man erhält das Filtrat F_3.

Das Filtrat F_1 säuert man mit Salzsäure an und engt ein. Nun werden nach und nach auch die Filtrate F_2 und F_3 mit F_1 vereinigt und eingedampft. Den Eindampfrückstand behandelt man, sobald sich eine Kruste gebildet hat, mit konz. Salpetersäure. Es tritt eine heftige Reaktion unter Zersetzung des Hydroxylamins und der Ammoniumsalze ein. Um Verluste durch Spritzen zu vermeiden, bedeckt man das Becherglas sofort nach Zugabe der Salpetersäure mit einem Uhrglas. Sobald die heftige Reaktion beendet ist, wird noch zwei- bis dreimal mit wenig konz. Salpetersäure versetzt, schließlich das Uhrglas gut abgespült und die Lösung zur Trockene eingedampft. Nun raucht man mehrmals mit konz. Salzsäure ab, löst den Rückstand in etwa 10 ml Wasser und ein wenig Salzsäure und saugt die Lösung durch ein Porzellanfilterstäbchen in einen Platintiegel über. Hier führt man wieder eine mikroanalytische Trennung mit Hydroxylaminhydrochlorid und Ammoniak durch. Dabei werden noch in Lösung gebliebene Spuren von Mangan, Aluminium usw. vom Uran getrennt. Das hydroxylaminhaltige Filtrat saugt man in einen Porzellantiegel über, versetzt mit wenig Salpetersäure und bedeckt sofort mit einem kleinen Uhrglas. Diesen Tiegel stellt man dann in einen etwas größeren, bedeckt diesen ebenfalls und erwärmt bis zur Beendigung der Reaktion auf dem Wasserbad. Um das Hydroxylamin vollständig zu zerstören, setzt man noch mehrmals einige Zehntelmilliliter Salpetersäure zu. Nun spült man der Reihe nach die Uhrgläser und dann den inneren Tiegel gut ab, wobei man die Spülflüssigkeiten im äußeren Tiegel auffängt. Diese werden eingeengt und schließlich unter gutem Nachspülen mit heißem Wasser zur Hauptlösung in den inneren Tiegel gebracht. Die vereinigten Lösungen dampft man zur Trockene ein. Den Eindampfrückstand löst man in wenig Salpetersäure (1:1) und etwas Wasser, saugt die Flüssigkeit durch ein Porzellanfilterstäbchen in einen samt Platinfilterstäbchen gewogenen Platintiegel über und wäscht gut mit heißem Wasser nach.

Zur Fällung des Urans versetzt man die salpetersaure Lösung so lange mit Ammoniak, bis sich der entstehende gelbe Niederschlag von Ammoniumuranat bei vorsichtigem Schwenken des Tiegels nicht mehr löst. Er wird durch einen Tropfen Eisessig wieder in Lösung gebracht. Nach Zusatz von 0,5 bis 1 ml 50%iger, mit Ammoniak annähernd neutrali-

sierter Ammoniumacetatlösung erwärmt man kurz auf dem Wasserbade. Nun fügt man langsam unter stetem Umschwenken des Tiegels 2 bis 4 ml Oxinlösung zu. Der entstehende rote Niederschlag wird rasch kristallin. Die Volumsverhältnisse sind der Tatsache anzupassen, daß die nach Beendigung der Fällung vorhandene Menge an freier Essigsäure keine höhere Konzentration als 1 bis 2% aufweisen darf. Es ist also, wenn nötig, nach der Ausfällung des Niederschlages mit heißem Wasser entsprechend zu verdünnen. Schließlich setzt man zur teilweisen Neutralisation der freien Essigsäure für je 0,5 ml Fällungsreagens 2 Tropfen Ammoniak zu. Ein weiterer Zusatz von Ammoniak ist zu vermeiden, da sonst Oxin ausfällt. Den Niederschlag läßt man 10 Minuten auf dem Wasserbade absitzen, läßt erkalten und filtriert unter Verwendung des mitgewogenen Platinfilterstäbchens, wäscht mehrmals mit heißem Wasser, trocknet bei 130 bis 140° im Trockenschrank und führt das Uranyloxychinolat im elektrischen Ofen durch vorsichtiges Glühen in Uranoxyd über.

Das so erhaltene Uranoxyd enthält oft noch Spuren anderer Elemente (Aluminium, Mangan). Zur Reinigung wird es mit Salpetersäure (1:5) versetzt und längere Zeit auf dem Wasserbade erwärmt. Dabei ist der Tiegel mit einem in der Mitte durchlochten Uhrglase zu bedecken. Es geht dabei alles Uranoxyd in Lösung, während etwa vorhandenes Mangan und Aluminium zurückbleiben. Die salpetersaure Lösung saugt man nun in einen anderen samt Filterstäbchen gewogenen Platintiegel über und dampft zur Trockene ein. Sodann nimmt man neuerlich mit einem Tropfen Salpetersäure und 5 ml Wasser auf und fällt das Uran, wie oben beschrieben, mit 8-Oxychinolin. Diese Operation führt man so oft aus, bis ein konstanter Uranwert erhalten wird. Meistens ist dies nach zwei bis drei Umfällungen erreicht.

Der letzte Glührückstand besteht aus reinem Uranoxyd, falls man es nicht mit Mineralien zu tun hat, welche auch Vanadin, Zink und Nickel enthalten. In solchen Fällen müssen diese Elemente gesondert abgetrennt werden[6]. Bei Monaziten ist dies meist nicht der Fall.

4. *Thoriumbestimmung.*

Der Rückstand der Uranextraktion mit Äther, sowie die bei den Hydroxylamintrennungen erhaltenen Niederschläge werden in Salpetersäure gelöst, eingedampft und mit 5 ml Salpetersäure und 50 ml Wasser aufgenommen. Aus der so erhaltenen Lösung kann die Fällung des Thoriums durchgeführt werden. Für die Thoriumbestimmung eignet sich, wie schon angeführt, die in der Arbeit von *F. Hecht* und *E. Kroupa* angegebene Methode, welche kaum einer Verbesserung bedarf und deshalb hier nicht näher beschrieben werden soll.

5. *Beleganalysen.*

Die Tabellen 6, 7 und 8 zeigen die Ergebnisse der Analyse der Testmischungen. Dabei ist zu bemerken, daß der Gehalt der natürlichen Monazite an Uran und Blei meist noch niedriger ist, als in den hier verwendeten künstlichen Gemischen.

Der Uranwert der ersten Analyse ist ziemlich niedrig. In dem bei der Überführung des Uranylsulfats in Uranylnitrat durch Fällung mit Ammoniak erhaltenen Filtrat konnte mit Kaliumcyanoferrat (II) noch Uran nachgewiesen werden. Es muß also bei der Ammoniakfällung stets kohlensäurefreies Ammoniak verwendet werden, da sonst wägbare Mengen Uran in Lösung bleiben.

Der Bleiwert der Analyse II in Tabelle 8 fällt ebenfalls aus der Reihe der übrigen Bestimmungen. Bei dieser Bestimmung arbeiteten wir nicht nach dem vorhin beschriebenen Analysengang, sondern versuchten nach dem Aufschluß des Minerals das Blei ohne vorangehende Sulfatfällung sofort als Sulfid zu fällen. Wir fanden einen diesbezüglichen Hinweis schon in der Arbeit von *F. Hecht* und *E. Kroupa*[8], die feststellten, daß bei erstmaliger Abtrennung des Bleis als Sulfid zu tiefe Werte erhalten werden.

Tabelle 6. Uran einmal ausgeäthert.

	Angewendet		Gefunden	
	mg	%	mg	%
SiO_2	24,6	2,469		
PbO	9,34	0,938		
(Pb)	(8,67)	(0,870)		
ThO_2	94,67	9,502		
(Th)	(83,20)	(8,351)		
U_3O_8	6,78	0,681	6,092	0,612
(U)	(5,75)	(0,577)	(5,166)	(0,519)
seltene Erden (+ CeO_2)	528,94	53,092		
Fe_2O_3	19,465	1,954		
Al_2O_3	16,782	1,684		
CaO	10,317	1,035		
MgO	5,967	0,599		
MnO	2,815	0,283		
P_2O_5	276,6	27,763		
Summe ...	996,277	100,00		

In den Tabellen 7 und 8 werden nur mehr die Blei-, Thorium- und Uranwerte angegeben, da sämtliche anderen Bestandteile der Testmischungen in fast genau gleichen Mengen wie in Tabelle 6 angeführt verwendet wurden.

Tabelle 7.

	Angewendet		Gefunden	
	mg	%	mg	%
II.				
PbO	9,34	0,933	—	—
(Pb)	(8,67)	(0,866)	—	—
ThO_2	94,67	9,458	—	—
(Tb)	(83,20)	(8,313)	—	—
U_3O_8	6,78	0,677	6,698	0,669
(U)	(5,75)	(0,574)	(5,680)	(0,567)
III.				
PbO	9,34	0,935	—	—
(Pb)	(8,67)	(0,867)	—	—
ThO_2	94,67	9,472	—	—
(Th)	(83,20)	(8,324)	—	—
U_3O_8	6,78	0,678	6,625	0,663
(U)	(5,75)	(0,575)	(5,618)	(0,562)
IV.				
PbO	9,34	0,929	9,087	0,904
(Pb)	(8,67)	(0,862)	(8,436)	(0,839)
ThO_2	94,67	9,417	—	—
(Th)	(83,20)	(8,276)	—	—
U_3O_8	13,56	1,349	13,396	1,333
(U)	(11,50)	(1,144)	(11,36)	(1,130)

Tabelle 8. Uran zweimal ausgeäthert.

	Angewendet		Gefunden	
	mg	%	mg	%
I.				
PbO	3,736	0,373	3,634	0,363
(Pb)	(3,468)	(0,346)	(3,374)	(0,337)
ThO_2	94,67	9,458	—	—
(Th)	(83,20)	(8,312)	—	—
U_3O_8	6,78	0,677	6,654	0,664
(U)	(5,75)	(0,574)	(5,643)	(0,563)

Fortsetzung der Tabelle 8.

	Angewendet		Gefunden	
	mg	%	mg	%
II.				
PbO	3,736	0,374	3,401	0,341
(Pb)	(3,468)	(0,347)	(3,157)	(0,317)
ThO_2	94,67	9,486	—	—
(Th)	(83,20)	(8,337)	—	—
U_3O_8	6,78	0,679	6,600	0,661
(U)	(5,75)	(0,576)	(5,597)	(0,561)
III.				
PbO	9,34	0,931	9,134	0,911
(Pb)	(8,671)	(0,864)	(8,479)	(0,846)
ThO_2	94,67	9,444	—	—
(Th)	(83,20)	(8,301)	—	—
U_3O_8	6,78	0,676	6,528	0,651
(U)	(5,75)	(0,573)	(5,536)	(0,552)
IV.				
PbO	3,736	0,375	3,670	0,368
(Pb)	(3,468)	(0,348)	(3,407)	(0,341)
ThO_2	94,67	9,494	—	—
(Th)	(83,20)	(8,343)	—	—
U_3O_8	6,78	0,679	6,610	0,662
(U)	(5,75)	(0,576)	(5,605)	(0,562)

Ergebnisse der Analyse eines natürlichen Minerals. (West Portland-Monazit, Quebec, Canada.)

Einwaage: $1{,}0273_3$ g

Bleibestimmung. Auswaage an $PbSO_4$ ..... 0,000782 g

Davon sind als Blindbleiwert (das ist das in den verwendeten Reagenzien enthaltene Blei, das gesondert bestimmt wurde) 60 γ abzuziehen; somit ergibt sich als eigentliche Auswaage ..... 0,000722 g $PbSO_4$

Dem entspricht eine Bleimenge von ..... 0,0004933 g Pb

oder in Gewichtsprozenten des Minerals 0,048%

Uranbestimmung. Auswaage an U_3O_8 ..... 0,001175 g

entsprechende Uranmenge ..... 0,00099646 g U

in Gewichtsprozenten 0,097%

Die Übereinstimmung mit den von *F. Hecht* und *E. Kroupa* (l. c.) erhaltenen Werten für Pb (0,032 bis 0,05%) und U (0,094%) ist gut. Hingegen fand *O. B. Muench* (l. c.) folgende Werte: 0,065 bis 0,072% Pb; 0,054% U.

Altersbestimmung. Zur Berechnung des geologischen Alters des Monazits, setzten wir den von *Muench* bei der Analyse des Monazits erhaltenen Thoriumwert ein:

$$t = \frac{1 \cdot 12 \cdot 0{,}048}{\left(0{,}097 + 3{,}50 \cdot \frac{3{,}85 \cdot 10^{-11}}{1{,}54 \cdot 10^{-10}}\right) 1{,}54 \cdot 10^{-10}}.$$

Es ergibt sich demnach ein Alter von 320 Millionen Jahren.

Zusammenfassung.

Es wird ein Verfahren zur Bestimmung von Blei und Uran in Monaziten angegeben. Diese Methode erlaubt es, noch sehr geringe Mengen dieser Elemente aus einer einzigen Einwaage von etwa 1 g mit jener Genauigkeit zu bestimmen, wie es für die Ermittlung des geologischen Alters nach der Bleimethode erforderlich ist. Es wird besonderer Wert auf die Uranbestimmung gelegt, während für die Ermittlung des Bleies und des Thoriums die Analysenvorschriften nach *F. Hecht* und *E. Kroupa* in geringfügig abgeänderter Form benützt wurden. Eine grundlegende Änderung gegenüber den früher angewendeten Methoden erfuhr die Uranbestimmung. Es wurden jene Bedingungen ermittelt, unter denen eine Abtrennung des Urans durch Ausätherung des Uranylnitrats in salpetersaurer Lösung quantitativ erfolgen kann. Dies hat den Vorteil, daß die zeitraubenden Anreicherungsmethoden ausgeschaltet werden können und eine Gesamtanalyse in relativ kurzer Zeit ausführbar wird. Die Ergebnisse zeigen, daß das angegebene Verfahren an Zuverlässigkeit und Genauigkeit den gestellten Anforderungen entspricht.

Summary.

A method is given for the determination of lead and uranium in monazites. The method permits the determination of even very slight amounts of these elements from a single sample of about 1 g with the accuracy required for the estimation of the geological age by the lead method. Particular value is placed on the uranium determination, while the analytical procedures of *F. Hecht* and *E. Kroupa* in a slightly modified form were adequate for the determination of the lead and thorium. The uranium determination was subjected to a thoroughgoing modification as opposed to the methods used previously. The conditions were determined under which quantitative separation of the uranium can be secured by ether extraction of the uranyl nitrate in nitric acid solution. This offers the advantage that the time-consuming accumulation methods can be obviated, and an entire analysis can be accomplished in relatively brief time. The results show that the procedure given here meets the set requirements as to reliability and accuracy.

Résumé.

On fournit un procédé de dosage du plomb et de l'uranium dans les monazites. Cette méthode permet de doser encore de très faibles quantités de ces éléments, avec une seule pesée d'environ 1 g et avec la précision qui est requise pour la détermination le l'âge géologique par la méthode au plomb. Pour l'uranium, on s'est servi d'une méthode particulière de dosage tandis que sous une forme légèrement modifiée, les prescriptions analytiques de *F. Hecht* et *E. Kroupa* ont pu convenir pour l'obtention du plomb et du thorium. Le dosage de l'uranium met en œuvre une modification fondamentale par rapport aux méthodes utilisées auparavant. En effet, on a constaté ce fait qu'on peut séparer quantitativement l'uranium en l'extrayant par l'éther d'une solution nitrique de nitrate d'uranyle. Ceci a l'avantage que les méthodes d'enrichissement qui prennent du temps peuvent être éliminées et une analyse complète peut s'effectuer en un temps relativement court. Les résultats montrent que le procédé indiqué est conforme pour l'exactitude et la précision aux exigences imposées.

Literatur.

[1] *A. C. Lane*, Report of the Committee on the Measurement of Geologic Time, Washington 1933.

[2] *O. B. Muench*, American Mineralogist, **10**, 20 (1935).

[3] *C. N. Fenner*, American J. Sci. (Silliman) **16**, 369 (1928).

[4] *W. F. Hillebrand*, Bull. U. S. Geological Survey **78**, 43 (1891).

[5] *E. Kroupa*, Mikrochem. **27**, 165 (1939); *E. Kroupa* und *F. Hecht*, Z. anorg. Chem. **236**, 181 (1938).

[6] *F. Hecht* und *F. Korkisch*, Mikrochem. **28**, 30 (1940).

[7] *F. Hecht* und *A. Grünwald*, Mikrochem. **30**, 279 (1942).

[8] *F. Hecht* und *E. Kroupa*, Z. analyt. Chem. **102**, 81 (1935).

[9] *F. P. Treadwell* und *W. D. Treadwell*: Kurzes Lehrbuch der analytischen Chemie, 19. Auflage, Verlag Deuticke, Wien 1943.

[10] *A. Schoep* und *W. Steinkuhler*, Bul. soc. chim. Belg. **31**, 156 (1922).

[11] *P. H. M. P. Brinton* und *R. B. Ellestad*, Ind. Engng. Chem. **16**, 1191 (1924).

[12] *R. Klement*, Z. analyt. Chemie, **127**, 2 (1944).

[13] *F. Hecht*, Z. analyt. Chemie, **110**, 388 (1937).

[14] *F. Hecht* und *W. Reich-Rohrwig*, Mikrochem. **12**, 288 (1933), Abb. 1.

[15] *W. F. Hillebrand* und *G. E. F. Lundell*, Applied Inorganic Analysis, John Wiley & Sons, New York. 1929. S. 545.

[16] *W. Reich-Rohrwig*, Mikrochem. **12**, 189 (1933).

Saratoga Springs Commission, Saratoga Springs, N. Y.

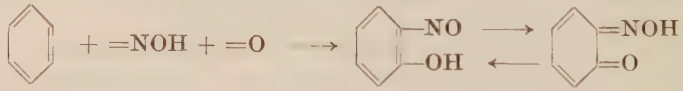
Nitrosophenolphthalin, (NP), a New Organic Reagent.

By

Jan Konecny.

(Received April 29, 1950.)

O. Baudisch and co-workers[1,2] proposed, in 1912 for the first time, the application of o-nitrosophenols for the analytical determination of traces of metals. These metal salts are typical organic inner-complex compounds and therefore are usually highly colored. Most sensitive colorimetric determinations of such metals have been worked out. When *Baudisch* discovered a new and very simple method for preparing o-nitrosophenol, its homologues and derivatives, o-nitrosophenol soon became a new tool in analytical chemistry[5]. The *Baudisch* reaction[3,4] consists of the utilization of the nitrosyl radical, =NOH, and an oxidizing agent. Thereby it is possible to introduce in one reaction both the nitroso and the hydroxyl group in the ortho position into the benzene ring at room temperature.

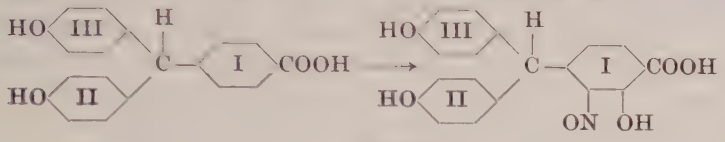


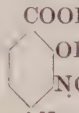
The nitrosyl radical is formed either by the reduction of nitrous acid or by the oxidation of hydroxylamine. Recently *G. Cronheim*[6] has successfully exploited the *Baudisch* reaction and has prepared numerous o-nitrosophenols and described their properties, in particular of complex metallic salts.

For microchemical precipitations it was of importance to synthesize a large organic molecule containing the $\begin{matrix}1.\,NO\\2.\,OH\end{matrix}$ groupings. Such an organic reagent would be of special importance in precipitating traces of cobalt ions in large quantities of water (sea water, natural mineral water). We were especially interested in the quantitative determination of traces of cobalt in Saratoga mineral water.

Structure.

The phenolphthalin molecule may well be attacked on any of the three benzene rings (I, II and III), but it seems probable that both the NO and the OH groupings are going into benzene ring I.



Recently o-nitroso salicylic acid  has been synthesized by the *Baudisch* reaction from benzoic acid[7].

Nitrosophenolphthalin is such a new compound prepared by the *Baudisch* reaction from phenolphthalin. (It is interesting to note that phenolphthalein does not react with nitrosyl, =NOH.) The new compound has a larger molecule than any other nitrosophenol prepared by this simple new method. Its complex salts with metal ions have the same characteristic colors as those of other nitrosophenols. They precipitate, however, partly or completely from very dilute solutions.

Preparation.

Nitrosophthalin (i.e. nitrosophenolphthalin) is prepared from phenolphthalin by the *Baudisch* reaction in aqueous solution. Attempts to prepare the compound by other methods met with no success. The disadvantage of the method outlined below, which is the best available so far, lies in the very low solubility of phenolphthalin in water, which in turn limits the yield.

Reagents.

$CuSO_4 \cdot 5H_2O$, C. P. (16 g),
$NH_2OH \cdot HCl$, C. P. (6 g),
H_2O_2, 30% ("Superoxol") (10 ml),
Phenolphthalin.

A saturated solution of phenolphthalin is prepared by adding an excess of the finely powdered reagent to 2 l of boiling water. After cooling to room temperature the solution is decanted or filtered, and the 16 g of copper sulphate, followed by 6 g of hydroxylamine hydrochloride are added with stirring to $1^1/_2$ liters of the clear solution. After all the crystals have dissolved 10 ml of hydrogen peroxide are added, the solution is stirred vigorously and allowed to stand in the refrigerator for 3–4 hours. It is then acidified and extracted with chloroform. This is done by

adding 150 ml of cold (1 : 5) HCl and 50 ml of chloroform and shaking vigorously for 15 minutes on a shaking machine. The color of the aqueous solution (red-brown to begin with) becomes paler, the chloroform becomes yellow and a brown gelatinous precipitate is formed. The latter is an impurity and is removed by fast filtration before the two layers are separated. The extraction of the aqueous solution is repeated three or four times with 50 ml aliquots of chloroform until the color of the extract becomes very pale. The extracts are combined and washed with ice-cold water until neutral (adding 2–4 drops of conc. HCl the first time to prevent the precipitation of the red complex copper salt). The washed chloroform solution is colored intensely yellow-green. All the above operations should be carried out away from direct daylight since all nitrosophenols are light-sensitive and decompose readily in direct sunlight. The chloroform solution of nitrosophthalin appears to keep for a week or even longer when stored at room temperature in the dark. The nitrosophthalin in chloroform is readily converted into the sparingly soluble copper salt, which is more stable and useful for storing. Moreover it serves the purpose of preparing solutions of nitrosophenolphthalin in different solvents of any desirable concentration.

The chloroform solution is poured into a separatory funnel, 3–5 ml of 1% copper acetate solution are added together with 15 ml of water. On shaking, the red complex salt is formed and floats on the chloroform layer. The chloroform is separated as quantitatively as possible and treated again in the same manner. The aqueous layers are combined with the precipitate and stored in the refrigerator. The salt will keep for at least two weeks. The dry precipitate, however, decomposes rapidly.

To prepare an ether solution the solvent is added with a few drops of HCl (dilute). On shaking, the free nitrosophthalin passes into the ether layer. To avoid contamination with chloroform, the neutral suspension of the copper salt in water may first be extracted with the solvent ether to remove the chloroform.

Properties.

Nitrosophenolphthalin is a yellow solid. When its solution in ether is rapidly evaporated at room temperature under reduced pressure, a minute amount of the yellow solid remains behind. It is soluble in a number of organic solvents with a yellow-green color. Solutions in such solvents as ether, butanol, etc., containing some water, are colored yellow-orange to yellow-brown. According to *Cronheim*[3] this color is attributed to the presence of two tautomers in equilibrium—the nitrosophenols and the o-quinoneoxime form. This also can be demonstrated by

shaking the copper salt and water with ligroin and a little acid. Nitrosophthalin is insoluble in ligroin and remains in the water which becomes pale brown. If the ligroin is removed and chloroform is added in its place, the water becomes colorless and the chloroform yellow-green.

Nitrosophthalin is soluble in chloroform, ether, ethyl acetate, butanol, hexanol, benzene, is sparingly soluble in carbon tetrachloride, and insoluble in petroleum ether, ligroin, cyclohexane, and cyclohexene.

The complex salts are easily prepared by shaking aqueous solutions of the salts with a solution of nitrosophthalin in an organic solvent. The results of the experiments indicate that the typically colored complexes are formed regardless of the nature of the acid radical, but the p_H of the solution is of great importance for their formation. The pyridine effect reported by *Cronheim*[3] was very small, if any, in most cases, with the exception of Cu, Ni, and Zn complexes. The stability of the complex depends on the nature of the cation and all the complex salts that were investigated appeared to be very sparingly soluble or insoluble in water and chloroform. The tables below will serve to illustrate the formation of the complexes and their solubilities.

5 ml of NP sol. in chloroform shaken with 5 ml of aqueous salt soln.

m/100 soln.	Color of ppt.	Color of H_2O	Color of $CHCl_3$
$Cu(Ac)_2$	red	none	none
$Ni(Ac)_2$	red-brown	pale brown	none
$Co(Ac)_2$	brown	very pale brown	none
$Zn(Ac)_2$	orange	orange	none
$Mn(Ac)_2$	grey-green	none	none
$FeSO_4$	green	green	none
Fe(III)	brown	brown	none
$Pb(Ac)_2$	pink-red	none	none
$Hg(NO_3)_2$	pink-red	very pale pink	pink
$PdCl_2$	green	none	none

Using Solution of NP in Ethyl Ether.

Metal (in excess)	Color of ppt.	Color of Ether	Color of H_2O
Pb	pink-red	none	none
Hg	pink-red	very pale pink	pink
Co	brown	very pale brown	none
Cu	red	very pale pink	very pale pink
Ni	red-brown	very pale brown	pink-brown
Mn	grey-green	none	none
Fe(II)	green	green	none
Fe(III)	brown		
Zn	orange	none	orange

Using Solution of NP in Benzene.

Metal (in excess)	Color of ppt.	Color of benzene	Color of H_2O
Zn	red-brown	pale brown	none
Ni	pink	none	none
Co	brown	none	none
Cu	pink	none	none
Pb	pink	none	none
Hg	pink	none	cloudy
Mn	grey-brown	none	none

N. B. Acetates were used whenever available. The sulfate, chlorides and nitrates hydrolyse in water, but react in the same manner if the p_H is adjusted by the addition of one or two drops of 2 M sodium acetate.

Application of the new organic reagent for the determination of traces of metals (Fe, Cu, Ni, Co, V) in Saratoga Mineral Waters has already brought excellent results which will be published in another journal in the near future.

Acknowledgment.

The author wishes to express his great appreciation to Dr. *Oskar Baudisch** for his very valuable advice and suggestions in the preparation of this manuscript.

Summary.

The structure is given of nitrosophenolphthalin, which is an important reagent because of its tendency to form intensely colored metal complexes. The preparation and properties of this substance are described in detail. A tabular survey is given of the colors of the precipitates and solutions resulting from the reaction of various metal salts with solutions of this reagent in chloroform, ether or benzene.

Zusammenfassung.

Die Struktur des durch seine Neigung zur Bildung von intensiv gefärbten Metallkomplexen bedeutsamen Nitrosophenolphthalins wird angegeben. Die Darstellung und die Eigenschaften dieser Substanz werden eingehend beschrieben. Die bei der Umsetzung verschiedener Metallsalze mit Lösungen dieses Reagens in Chloroform, Äther oder Benzol auftretenden Färbungen der Niederschläge und Lösungen werden in tabellarischer Übersicht mitgeteilt.

Résumé.

On propose une structure pour la nitrosophénolphthaline d'après son aptitude à former des complexes métalliques fortement colorés. La prépara-

* It is with sincere regret that the Editors announce the death of Dr. *Oskar Baudisch* at La Jolla, California, on March 28, 1950.

tion et les propriétés de cette substance sont décrites en détail. Dans un tableau d'ensemble sont publiées les colorations des précipités et solutions obtenus par transformation de divers sels métalliques avec les solutions de ce réactif dans le chloroforme, l'éther ou le benzène.

Bibliography.

[1] *O. Baudisch* u. *N. Karzeff*, Ber. dtsch. chem. Ges. **45**, 1164 (1912).
[2] *O. Baudisch* u. *N. Rothschild*, Ber. dtsch. chem. Ges. **48**, 1660 (1915).
[3] *O. Baudisch*, J. Amer. Chem. Soc. **63**, 622 (1941).
[4] *O. Baudisch*, Science **92**, 336 (1940).
[5] *G. Cronheim*, Ind. Engng. Chem., Analyt. Ed. **14**, 445 (1942); *G. Cronheim* and *W. Wink*, Ind. Engng. Chem., Analyt. Ed. **14**, 447 (1942).
[6] *G. Cronheim*, J. Org. Chemistry **12**, 1 (1947).
[7] *G. van Dervoort*, et al., Z. analyt. Chem. **128**, 517 (1948).

Aus dem Institut für Mikrochemie und Geochemie der Technischen Hochschule Graz.

Mikrobestimmung von Gold als Metall.

Von

Friedrich Hecht und **Gertrude Lamac-Brunner.**

(Eingelangt am 2. Mai 1950.)

In der quantitativen Analyse ist die elementare Fällung des Goldes aus der Lösung der Goldchloridchlorwasserstoffsäure mit Hilfe von Reduktionsmitteln oder aber von organischen Fällungsmitteln üblich. In allen Fällen wird der Niederschlag zu metallischem Gold verglüht.

Beispielsweise fällen *S. O. Thompson*, *F. E. Beamish* und *M. Scott*[1] Gold in salzsaurer Lösung mit Dimethylglyoxim und glühen den Niederschlag zu Metall.

F. E. Beamish, *J. J. Russell* und *J. Seath*[2] fällen Gold aus salzsaurer Lösung mit Hydrochinon und verglühen ebenfalls den Niederschlag zu Metall. Nach *J. Seath* und *F. E. Beamish*[3] ermöglicht das Verfahren auch eine Trennung des Goldes von Selen und Tellur. Auch eine Reihe anderer Reduktionsmittel wurde als brauchbar befunden.

J. Meyer und *K. Hoehne*[4] geben ein *Mikroverfahren* an, wonach ein komplexes Goldsalz (Trimethylpyridintetrachloroaureat) beim Glühen im Wasserstoffstrom in der Mikromuffel metallisches Gold hinterläßt.

Da wir uns mit der Ausarbeitung von Mikroverfahren für die Goldbestimmung in goldhaltigen Rückständen und goldführenden Erzen zu befassen beabsichtigten*, untersuchten wir vorher eine Reihe von Reduktionsmitteln oder organischen Fällungsmitteln, um für die Endbestimmung des Goldes gravimetrische Mikromethoden zu finden.

1. Analyse des zur Verfügung stehenden käuflichen Feingoldes.

Es standen uns zwei Goldpräparate zur Verfügung, nämlich eines der Fa. W. C. Heraeus, Hanau, Deutschland, und ein zweites der Fa.

* Die Arbeit wurde im Rahmen eines Forschungsauftrages in den Jahren 1943 und 1944 ausgeführt.

G. Scheid, Wien. Da die Reaktion des Goldes mit Königswasser sehr stürmisch verläuft, wurden die Goldpräparate in verdünntem Königswasser aufgelöst und die Lösungen auf schwach siedendem Wasserbad unter fortwährendem Beobachten eingedampft, bis sie beim Erkalten eben zu erstarren begannen. Allzu langes Eindampfen ruft unweigerlich beim Aufnehmen mit Wasser eine Goldabscheidung hervor, so daß neuerlich mit Königswasser eingedampft werden muß. Der erwähnte erstarrte Rückstand wird ein- bis zweimal mit Salzsäure kurz abgedampft.

Im Feingold beider Firmen wurden mit Tüpfelreaktionen Kupfer und Eisen nachgewiesen. Ferner wurde im Goldpräparat der Fa. G. Scheid Silber in verschwindender Menge, in dem der Fa. W. C. Heraeus in kaum wahrnehmbarer Menge gefunden. Nach dem Vorbild der makroanalytischen Methode von *Jameson*[5] wurden die Goldchloridlösungen mit festem Kaliumnitrit in Stücken versetzt (etwa 0,25 g) und noch vor dem Auflösen des Kaliumnitrits 0,25 ml konz. Schwefelsäure zugefügt. Der Porzellantiegel wurde sofort bedeckt, da die Reaktion äußerst stürmisch unter Entwicklung von Stickoxyd und Abscheidung des Goldes in kleinen Klümpchen vor sich geht. Ständiges Umschwenken war nötig. Durch nochmalige Zugabe eines gleich großen Stückes Kaliumnitrit und etwas weniger an konz. Schwefelsäure wie beim erstenmal wurde das durch die Anwesenheit von salpetriger Säure blau gefärbte Filtrat nochmals auf etwaiges Vorhandensein von Gold geprüft. Die salpetrige Säure wurde mit Harnstoff zerstört, hierauf die Lösung mit Salzsäure schwach angesäuert, das Kupfer als Sulfid gefällt und mit Hilfe eines Porzellanfilterstäbchens filtriert. Das Filtrat wurde ammoniakalisch gemacht, wobei Eisensulfid ausfiel. Diese Fällung wurde in der üblichen Weise durch weiteres Einleiten von Schwefelwasserstoff und schließlich durch weitere Zugabe von Ammoniak vollendet[6].

Das Kupfersulfid wurde im Mikrotiegel in der Wärme mit Salpetersäure (1 + 3) gelöst, die Lösung in einen anderen Mikrotiegel übergesaugt, die Lösung eingedampft, der Rückstand nochmals mit Wasser abgedampft und schließlich unter Erwärmen auf dem Wasserbad mit 1 Tropfen 0,7 n-Schwefelsäure (nicht mehr!) und 1%iger Chinaldinsäurelösung* versetzt. Der Niederschlag von Kupferchinaldinat[7] wurde filtriert, mit heißem Wasser gewaschen, bei 120° getrocknet und gewogen.

Tiegel und Filterstäbchen mit dem Eisensulfid wurden mit einem in der Mitte durchlochten Uhrglas bedeckt, mit 1 ml Salzsäure (1 + 3) versetzt, erwärmt, die Lösung zur Trockne verdampft** und schließlich Eisen als Eisenoxychinolat bestimmt[8]: Die Eisen(III)-chloridlösung wurde mit verdünntem Ammoniak neutralisiert und der Niederschlag mit 1 Tropfen

* Bei einer Einwaage von 50 mg Feingold wurden 0,1 bis 0,2 ml Chinaldinsäurereagens angewendet.

** Oxydation des Eisens erfolgte an der Luft.

verdünnter Salzsäure wieder in Lösung gebracht, die Lösung auf dem Wasserbad auf 60 bis 70° erwärmt und das Zwei- bis Zweieinhalbfache der erforderlichen Oxinreagensmenge (4%ig, essigsauer) hinzugefügt. Sodann wurde die Lösung mit 0,7 ml 50%iger Ammoniumacetatlösung versetzt und nochmals auf dem Wasserbad erwärmt. Der mit heißem Wasser gewaschene Niederschlag wurde bei 120° bis zum konstanten Gewicht getrocknet.

Nach einem anderen Verfahren wurden die Feingoldlösungen mit überschüssiger Weinsäure versetzt, alkalisch gemacht und mit Wasserstoffperoxyd reduziert (s. weiter unten). Das Gold schied sich elementar ab, während sich Kupfer und Eisen im Filtrat befanden und, wie vorhin erwähnt, bestimmt wurden. Die quantitative Fällung des Goldes mit Wasserstoffperoxyd bei Weinsäurezusatz wurde vorerst durch einen Reduktionsversuch an einer Goldlösung bekannten Gehaltes geprüft: 2 ml Goldlösung enthielten 2,00 mg Gold. Es wurden bei diesem Versuch 2,06 mg Gold gefunden.

Analysenergebnisse der Goldpräparate:

a) Feingold der Fa. W. C. Heraeus:

Nitritmethode: Cu 0,15%, Fe 0,15%,
0,18%, 0,11%, d. i. im Mittel Cu 0,17%, Fe 0,13%.

Weinsäuremethode: Cu 0,15%, Fe n. b.*,
0,08%, 0,19%, d. i. im Mittel Cu 0,12%, Fe 0,19%.

b) Feingold der Fa. G. Scheid:

Nitritmethode: Cu 0,20%, Fe 0,27%,
0,10%, n. b., d. i. im Mittel Cu 0,15%, Fe 0,27%.

Weinsäuremethode: Cu 0,07%, Fe 0,27%.

Die Unterschiede beider Goldpräparate im Kupfer- bzw. Eisengehalt waren also äußerst geringfügig. Die Abweichungen der Einzelwerte von den Mittelwerten änderten naturgemäß am Goldgehalt des Feingoldes, auf den es hier ankam, praktisch fast nichts.

2. Ausarbeitung von Mikromethoden zur Analyse von Goldlösungen.

Eine Überführung der Edelmetalle in organische Komplexverbindungen führt infolge geringerer oder stärkerer Reduktion der Edelmetall-

* „n. b." = nicht bestimmt.

lösungen nicht unmittelbar zum Ziel. Es ist infolgedessen stets nachfolgendes Glühen im Wasserstoffstrom vonnöten.

Es wurde zunächst eine Reihe anorganischer Reduktionsmittel auf ihre Wirksamkeit geprüft.

a) Reduktion mit Wasserstoffperoxyd.

Gold wird aus Lösungen der Goldchloridchlorwasserstoffsäure, $HAuCl_4$, die mit Lauge versetzt wird, mit Wasserstoffperoxyd als Metall abgeschieden. Die Lösung wird nach Zerstörung des Wasserstoffperoxyds durch Erwärmen schwach mit Salzsäure angesäuert. Der filtrierte Niederschlag wird bei 850° geglüht.

Fällungs- und Filtergeräte: Quarztiegel und Porzellan- oder Quarzfilterstäbchen.

Ausführung: 2 bis 3 ml der Goldchloridlösung werden unter Umschwenken tropfenweise mit 0,1 n-Natronlauge versetzt, bis die intensiv gelbe Farbe der Lösung sich sichtlich aufhellt. Hierauf werden nach Aufsetzen eines Gasüberleitungstrichters[6] auf den Tiegel unter weiterem Umschwenken etwa 0,2 ml Perhydrol je Milligramm Gold zugefügt. Wenn die starke Sauerstoffentwicklung nachgelassen hat, wird die Lösung, ständig bedeckt, auf dem Wasserbad so lange erwärmt, bis keine Sauerstoffblasen mehr beobachtet werden können. Hierauf wird die Lösung mit etwa 2 Tropfen mehr an 0,1 n-Salzsäure, als Lauge verwendet wurde, angesäuert und nochmals erwärmt. In der Regel tritt sofort nach Zugabe der Salzsäure beim Umschwenken Zusammenballung des Niederschlages ein. Der Niederschlag wird filtriert, mehrmals mit kaltem Wasser gewaschen, getrocknet und bei 850° im elektrischen Ofen zur Gewichtskonstanz geglüht.

Reinigung der Filtergeräte: Diese erfolgt mit Königswasser unter Erwärmen.

Bemerkung: Es erwies sich als zweckmäßig, mit 0,1 n-Natronlauge und 0,1 n-Salzsäure zu arbeiten, da frisch gefälltes Gold in Säure sehr beträchtlich löslich ist. Beim Glühen des Goldes an der Luft tritt im Gegensatz zum Platin keine Oxydbildung auf. Handelt es sich um Trennungen des Goldes vom Platin, so müssen der Quarztiegel und das Filterstäbchen von vornherein in einer Wasserstoffatmosphäre geglüht und im Kohlendioxydstrom erkalten gelassen werden.

Beleganalysen: Die Tabelle 1 gibt die bei unseren Versuchen erhaltenen Werte wieder. Bei den Versuchen in den ersten drei Kolonnen wurde eine mikrochemische Waage der Fa. Starke und Kammerer verwendet, bei den Versuchen in der vierten und fünften Kolonne jedoch eine Halbmikrowaage von P. Bunge, welch letztere eine Ablesung von nur 0,00001 g gestattete.

Tabelle 1.

Au angew. in mg	Au gef. in mg	Au angew. in mg	Au gef. in mg	Au angew. in mg	Au gef. in mg	Au angew. in mg	Au gef. in mg	Au angew. in mg	Au gef. in mg
2,32	2,33	2,15	2,15	5,17	5,08	2,04	2,03	2,00	2,03
2,32	2,32	2,15	2,20	5,17	5,16	2,04	2,01	2,00	2,04
2,32	2,28	2,15	2,29	5,17	5,26			2,00	2,07
2,32	2,27	2,15	2,14	5,17	5,19			2,00	2,00
2,32	2,28	2,15	2,14	5,17	5,22			2,00	2,02
2,32	2,39	2,15	2,14					2,00	2,02
2,32	2,36	2,15	2,16						
2,32	2,36	2,15	2,15						
2,32	2,27								
2,32	2,39								
2,32	2,30								
2,32	2,31								
2,32	2,31								

Es wurde mit Wasserstoffperoxyd als Reduktionsmittel eine so verhältnismäßig große Reihe von Bestimmungen ausgeführt, um durch besondere Sorgfalt beträchtliche Übung in dieser Bestimmungsart zu erwerben; es sollten ja ursprünglch noch Goldbestimmungen in Lösungen mit einem um eine Zehnerpotenz niedrigeren Gehalt ausgeführt werden. Leider erwies sich die Gewichtskonstanz der Fällungs- und Filtergeräte, die durch Glühen bei 850° an der Luft oder im Wasserstoffstrom bzw. Kohlendioxydstrom erzielbar war, als verhältnismäßig gering, so daß bei einer derartigen Verminderung der angewendeten Goldmenge der zu erwartende Fehler zu stark gesteigert worden wäre.

b) Reduktion mit Schwefeldioxyd.

Gold wird aus der Lösung der Goldchloridchlorwasserstoffsäure bei Gegenwart von freier Salzsäure mittels gasförmigen Schwefeldioxyds elementar gefällt.

Tabelle 2.

Au angew. in mg	Au gef. in mg
2,00	2,00
2,00	1,99

Fällungs- und Filtergeräte: Wie bei a.

Ausführung: 2 bis 3 ml der Goldchloridlösung werden mit 2 ml konz. Salzsäure versetzt. Unter oftmaligem Umschwenken wird mittels eines Gasüberleitungstrichters längere Zeit Schwefeldioxyd über die Lösung geleitet. Der entstandene Niederschlag wird mit kaltem Wasser gewaschen, getrocknet und bei 850° bis zum konstanten Gewicht geglüht (Tabelle 2).

c) Reduktion mit Natriumhypophosphit.

Gold wird aus der Lösung der Goldchloridchlorwasserstoffsäure, die salzsauer gemacht wird, in der Wärme mittels Natriumhypophosphits gefällt und als metallisches Gold bestimmt.

Fällungs- und Filtergeräte: Wie bei a.

Ausführung: 2 bis 3 ml der Goldchloridchlorwasserstofflösung werden mit etwa 2 Tropfen konz. Salzsäure versetzt und auf dem Wasserbad erwärmt. Hierauf fügt man tropfenweise unter Umschwenken überschüssige Natrium- oder Kaliumhypophosphitlösung hinzu. Nach längerem Stehen auf dem Wasserbad wird der entstandene Niederschlag filtriert, mehrmals mit kaltem Wasser gewaschen, getrocknet und bei 850° bis zum konstanten Gewicht geglüht (Tabelle 3).

Tabelle 3.

Au angew. in mg	Au gef. in mg	Au angew. in mg	Au gef. in mg
2,15	2,15	2,32	2,32
2,15	2,19	2,00	2,02
2,15	2,28	3,47	3,54
		3,22	3,24

d) Reduktion mit Eisen(II)-sulfat.

Gold wird aus der salpetersäurefreien Lösung der Goldchloridchlorwasserstoffsäure mittels Eisen(II)-sulfatlösung gefällt und nach längerem Auswaschen, erst mit verdünnter Salzsäure, hierauf mit Wasser, durch Glühen bei 850° als Metall bestimmt.

Fällungs- und Filtergeräte: Wie bei a.

Ausführung: 2 bis 3 ml der salpetersäurefreien Goldchloridchlorwasserstofflösung werden mit überschüssiger, wäßriger Eisen(II)-sulfatlösung versetzt und längere Zeit auf dem Wasserbad digeriert. Der Niederschlag wird erst mit verdünnter Salzsäure solange gewaschen, bis im Filtrat kein Eisen mehr nachweisbar ist, hierauf mit Wasser; sodann wird er getrocknet, bei 850° geglüht und gewogen (Tabelle 4).

Tabelle 4.

Au angew. in mg	Au gef. in mg
2,15	2,12
2,15	2,13
2,15	2,12
2,15	2,07

e) Fällung mit Schwefelwasserstoff.

Gold wird aus der salzsauren Lösung der Goldchloridchlorwasserstoffsäure durch Schwefelwasserstoff als Sulfid Au_2S_3 ausgefällt. Das Goldsulfid wird im Wasserstoffstrom bei 850° zu metallischem Gold reduziert.

Fällungs- und Filtergeräte: Wie bei a.

Ausführung: 2 bis 3 ml Goldchloridlösung werden mit 2 bis 3 Tropfen konz. Salzsäure versetzt. Der Quarztiegel wird mit einem Gasüberleitungstrichter bedeckt und solange unter öfterem Umschwenken in

die Lösung Schwefelwasserstoff eingeleitet, bis sich der schwarze Sulfidniederschlag zu Boden gesetzt hat. Hierauf wird das Goldsulfid filtriert und mehrmals mit kaltem Wasser gewaschen. Nach Trocknen wird der Niederschlag bei 850° im Wasserstoffstrom geglüht und das Metall im Kohlendioxydstrom erkalten gelassen. Es kommt vor, daß sich geringfügige Mengen von Goldsulfid unter Abscheidung von Gold und Bildung von Sulfation zersetzen, was sich nicht nachteilig auswirkt, wenn das Sulfid anschließend im Wasserstoffstrom zu Metall reduziert wird (Tabelle 5).

Tabelle 5.

Au angew. in mg	Au gef. in mg	Au angew. in mg	Au gef. in mg	Au angew. in mg	Au gef. in mg
5,17	5,20	2,32	2,32	3,47	3,56
5,17	5,20	2,32	2,33	2,15	2,16
		2,32	2,33		
		2,32	2,32		

Da im Schrifttum gelegentlich von der angeblichen Flüchtigkeit organischer Goldverbindungen die Rede ist, wurde zu Beginn dieser Versuche die Temperatur anfänglich nur auf etwa 500° eingestellt. Nach Wägung wurde die Temperatur auf 850° gesteigert und die Wägung wiederholt. Für eine Flüchtigkeit des Goldes bei dieser höheren Temperatur sprach keinerlei Beobachtung.

f) Fällung mit 8-Oxychinolin[9].

Gold wird aus der Lösung der Goldchloridchlorwasserstoffsäure nach Neutralisieren mit Kalilauge und schwachem Ansäuern mit Essigsäure mittels Oxinreagens als schwarzes Goldoxychinolat gefällt. Dieses wird bei 850° an der Luft geglüht und das Gold als Metall bestimmt.

Fällungs- und Filtergeräte: Wie bei a.

Ausführung: 2 bis 3 ml der Goldchloridlösung werden tropfenweise sehr vorsichtig unter Umschwenken mit 0,1 n-Kalilauge neutralisiert, bis die Farbe der Lösung sichtlich verblaßt ist. Sodann wird sie mit 2 bis 3 Tropfen Essigsäure (1 + 1), hierauf — bei einem Gehalt von 2 bis 3 mg Au — mit 0,3 bis 0,4 ml 4%iger Oxinacetatlösung versetzt und mit 0,8 bis 1 ml 50%iger Ammoniumacetatlösung gepuffert. Nach einigem schwachem Erwärmen wird der Niederschlag filtriert und mit heißem Wasser gewaschen. Da das Goldoxychinolat teilweise zu Metall reduziert wird, kann der Niederschlag nicht unmittelbar bestimmt werden, sondern wird bei 850° im elektrischen Ofen an der Luft geglüht (Tabelle 6).

Tabelle 6.

Au angew. in mg	Au gef. in mg	Au angew. in mg	Au gef. in mg
2,15	2,13	2,15	2,17
2,15	2,11	2,15	2,26
2,15	2,14	2,15	2,10
2,15	2,20	2,15	2,14
2,15	2,11		

g) Reduktion mit Oxalsäure.

Auch die in der Makroanalyse übliche Reduktion des Goldes mittels Oxalsäure in schwefelsaurer Lösung wurde geprüft; nach zweistündigem Erwärmen auf dem Wasserbad wurden jedoch noch beträchtlich zu niedrige Werte erhalten: Wir verzichteten daher darauf, diese Methode zu untersuchen.

3. Trennung des Goldchlorids von anderen Metallchloriden durch Extraktion mit Äther.

Die Eigenschaft von Gold(III)-chlorid bzw. Goldchloridchlorwasserstoffsäure, sich in verschiedenen organischen Lösungsmitteln, vor allem in Diäthyläther, ausgezeichnet zu lösen[10], ist möglicherweise geeignet, den geringfügigen Goldgehalt mancher Erze durch Extraktion des Goldchlorids anzureichern. Außer $AuCl_3$ sind jedoch noch einige andere Metallchloride leicht in Äther löslich, so vor allem Eisenchlorid $FeCl_3$ und Zinnchlorid $SnCl_4$. Die nächstliegende Aufgabe war daher, festzustellen, in welchem Verhältnis sich andere Metallchloride in der für die vollständige Extraktion des Goldchlorids nötigen Zeit in Äther lösen. Die Versuche wurden in einem Mikroextraktionsapparat nach *Schacherl* ausgeführt.

Es wurden je 0,05 g Gold oder Platin, 0,06 g Arsen, bei allen anderen Metallen je 0,1 g in einem Volumen von 5 ml mit Äther extrahiert, nachdem bei der ersten Versuchsreihe 5 ml Wasser, bei der zweiten 5 ml 1(volum-)%ige Salzsäure und schließlich bei der dritten Versuchsreihe 5 ml 10(volum-)%ige Salzsäure zugefügt worden waren. Als zur Goldextraktion erforderliche Zeit wurde diejenige angesehen, nach deren Ablauf der über der Extraktionsflüssigkeit stehende Äther farblos erschien. Die Extraktion wurde jeweils noch 10 Minuten über diesen Zeitpunkt hinaus fortgesetzt. Die Gesamtdauer betrug demnach beim Zusatz von Wasser (1. Versuchsreihe) 75 Minuten, beim Zusatz 1%iger bzw. 10%iger Salzsäure je 40 Minuten. Der im Extraktionskölbchen befindliche, das Extraktionsgut enthaltende Äther wurde hierauf im Vakuum verdampft, der Eindampfrückstand mit Wasser aufgenommen und die Lösung mittels eines Filterstäbchens in einen Berliner Porzellantiegel übergesaugt.

Sodann wurde nach geläufigen mikroanalytischen Methoden[6] jeweils der Metallgehalt bestimmt. Die Tabelle 7 gibt die extrahierten Metallmengen in Prozenten der angewandten Gesamtmenge an.

Tabelle 7.

Lösungsmittel ...	H_2O	1 vol.-%ige HCl	10 vol.-%ige HCl	
Zeitdauer der Extraktion in Minuten	75	40	40	
Gelöste Verbindung:				Mikrobestimmungsform:
$HAuCl_4$	99,9%	100%	99,9%	Au
$FeCl_3$	71	n. b.	61	Fe_2O_3
$FeCl_3$ + Weinsäure.....	74	n. b.	n. b.	Fe_2O_3
$NiCl_2$.....	0,0	0,0	0,0 0,02	Ni-Dimethylglyoxim
H_2PtCl_6	0,0	0,0	0,0 0,0	Verglühen des Rückstandes im H_2-Strom
$CuCl_2$	0,0 0,0	0,0	0,09 0,11	Cu-Chinaldinat
$ZnCl_2$	0,12	0,23	2,68	$ZnNH_4PO_4$
AgCl.....	0,0	0,0	0,0	AgCl
$MnCl_2$.....	0,0	0,0	0,0	$MnNH_4PO_4$
$CaCl_2$	0,0	0,0	0,0	Ca-Pikrolonat
$MgCl_2$.....	0,0	0,0	0,0	Mg-Oxychinolat
$SnCl_4$	54,3	48,1	64,9	SnO_2
$AsCl_5$	—	—	1,23*	$MgNH_4AsO_4 \cdot 6\,H_2O$

* Bei diesem Versuch wurde konz. Salzsäure verwendet.

Aus der Tabelle 7 geht hervor, daß Gold aus einer Lösung, die 1 Volumprozent Salzsäure enthält, von einer Reihe von Elementen mittels Extraktion mit Diäthyläther getrennt werden kann. Von Zinn und Eisen ist eine solche Trennung jedoch nicht möglich.

Zusammenfassung.

Es werden mikrogravimetrische Verfahren zur Bestimmung von wenigen Milligramm Gold angegeben, die auf der Reduktion bzw. Fällung mit Wasserstoffperoxyd, Schwefeldioxyd, Natriumhypophosphit, Eisen-(II)-sulfat, Schwefelwasserstoff, 8-Oxychinolin und darauffolgendem Glühen im Quarztiegel an der Luft bzw. im Wasserstoff- oder Kohlendioxydstrom beruhen. Das elementare Gold wird auf der Mikrowaage ausgewogen. Ferner wird die Extrahierbarkeit des Goldchlorids und

anderer Metallchloride mit Diäthyläther untersucht. Auf Grund dieser Extrahierbarkeit kann Gold von einer Reihe anderer Elemente getrennt werden, wobei jedoch in erster Linie Eisen und Zinn ausgenommen sind.

Summary.

Microgravimetric procedures are given for the determination of a few milligrams of gold. The methods are based of reduction or precipitation with hydrogen peroxide, sulfur dioxide, sodium hypophoshite, ferrous sulfate, hydrogen sulfide, 8-hydroxyquinoline, followed by ignition in a quartz crucible in the air, or in a current of hydrogen or carbon dioxide. The elementary gold is weighed on the microbalance. The extractability of gold chloride and other metal chlorides with diethyl ether was also studied. Gold can be separated from a number of other elements on the basis of this extractability; tin and iron are primary exceptions.

Résumé.

On donne des procédés de dosage microgravimétrique de quelques mg d'or qui reposent sur la réduction ou la précipitation par l'eau oxygénée, le gaz sulfureux, l'hypophosphite de sodium, le sulfate ferreux, l'hydrogène sulfuré, l'hydroxy-8 quinoléine, puis, la calcination ultérieure à l'air en creuset de quartz ou dans un courant d'hydrogène ou de gaz carbonique. L'or élémentaire est pesé sur la microbalance. On a essayé aussi la possibilité d'extraire le chlorure d'or et d'autres chlorures métalliques avec l'éther diéthylique. Sur la base de cette possibilité d'extraction, l'or peut être séparé de toute une série d'autres éléments; cependant, sont exclus, en premier lieu, le fer et l'étain.

Literatur.

[1] *S. O. Thompson, F. E. Beamish & M. Scott*, Ind. Engng. Chem., Analyt. Ed. **9**, 420 (1937).

[2] *F. E. Beamish, J. J. Russell & J. Seath*, Ind. Engng. Chem., Analyt. Ed. **9**, 174 (1937).

[3] *J. Seath & F. E. Beamish*, Ind. Engng. Chem., Analyt. Ed. **9**, 373 (1937).

[4] *J. Meyer* und *K. Hochne*, Mikrochem. **19**, 70 (1936). Vgl. *F. Hecht* und *J. Donau*, l. c., S. 183.

[5] *P. E. Jameson*, J. Amer. Chem. Soc. **27**, 1444 (1905).

[6] *F. Hecht* und *J. Donau*, Anorganische Mikrogewichtsanalyse. Springer-Verlag, Wien. 1940.

[7] *P. R. Rây* und *J. Gupta*, Mikrochem. **17**, 14 (1935). Vgl. *F. Hecht* und *J. Donau*, l. c., S. 158.

[8] *F. Hecht* und *H. Krafft-Ebing*, Mikrochem. **15**, 44 (1934). Vgl. *F. Hecht* und *J. Donau*, l. c., S. 188.

[9] Vgl. *R. Berg*, Die analytische Verwendung von o-Oxychinolin („Oxin") und seiner Derivate, 2. Auflage, Ferd. Enke, Stuttgart. 1938. S. 28.

[10] *F. Mylius*, Z. anorgan. Chem. **70**, 203 (1911).

Aus dem Medizinisch-chemischen Institut und Pregl-Laboratorium
der Universität Graz.

Lithiumaluminiumhydrid als Reagens zur mikroanalytischen Bestimmung funktioneller Gruppen.

Von

H. Lieb und W. Schöniger.

(Unter Mitarbeit von E. Schiviz-Schivizhoffen.)

Mit 2 Abbildungen.

(Eingelangt am 5. Mai 1950.)

Lithiumaluminiumhydrid wurde im Jahre 1946 von *H. I. Schlesinger*[1] und seinen Mitarbeitern beim Studium der Hydride der dritten Gruppe des periodischen Systems der Elemente hergestellt. Bei Untersuchungen über deren Reaktionsfähigkeit zeigte Lithiumaluminiumhydrid ($LiAlH_4$) ein beachtliches Reduktionsvermögen und reagierte mit Verbindungen, die aktiven Wasserstoff enthielten. *W. G. Brown*, *R. F. Nystrom* und *F. A. Hochstein*[2,3,4,5] untersuchten systematisch eine große Zahl organischer Verbindungen auf ihre Reduzierbarkeit mit Lithiumaluminiumhydrid. Sehr bald gewann dieses Präparat in der organischen Chemie als ausgezeichnetes Reduktionsmittel Eingang, doch auch für analytische Untersuchungen wurde es verwendet. So machten *J. A. Krynitsky*, *J. E. Johnson* und *H. W. Carhart*[6,7] quantitative Untersuchungen über die Einwirkung dieses Hydrids auf Substanzen, die aktiven Wasserstoff enthielten. In einer besonderen Apparatur wurde zu einer ätherischen Hydridlösung die eingewogene Substanz gegeben und der entwickelte Wasserstoff durch Messung der Druckzunahme bestimmt. Dabei wurden Einwaagen von 0,3 bis 0,4 g verwendet. Da sowohl diese als auch viele präparative Arbeiten interessante Ergebnisse zeigten, begannen wir mit Versuchen, diese Substanz für eine mikroanalytische Bestimmung des dabei entstehenden Wasserstoffes zu verwenden.

Alle Substanzen, die aktiven Wasserstoff enthalten, reagieren mit Lithiumaluminiumhydrid unter Entwicklung von Wasserstoff. Nitrogruppen werden zu Azogruppen reduziert, Ketone, Ester, Säurechloride

und Säureanhydride über intermediäre Alkoholate zu den entsprechenden Alkoholen reduziert. Doppelbindungen werden in der Kälte nicht angegriffen. Wie aus den verschiedensten Arbeiten hervorgeht, erfolgen die Umsetzungen quantitativ. Bei seiner Verwendung für präparative Arbeiten treten nur bei der Aufarbeitung Verluste auf. Ausnahmen bilden die Substanzen mit Keto-Enoltautomerie. Diese zeigen nämlich einen Bruchteil von aktivem Wasserstoff an, so daß die Vermutung verschiedentlich ausgesprochen wird, daß sich nur die Enolform umsetzt und diese im Laufe der Reaktion nicht mehr nachgeliefert wird. Man müßte also mit Lithiumaluminiumhydrid die Möglichkeit haben, bei Körpern, die der Keto-Enoltautomerie unterliegen, den Gehalt an Enolform quantitativ zu bestimmen, und zwar genauer als mit den bisherigen Methoden.

Beeinträchtigt wird die Anwendung des Hydrids als mikroanalytisches Reagens dadurch, daß es nur in sehr wenigen Lösungsmitteln löslich ist und in diesen auch die zu untersuchende Substanz löslich sein muß. Als Lösungsmittel kommen in Frage: Diäthyläther, Di-n-propyläther, Di-n-butyläther, Tetrahydrofuran und Dioxan. Völlige Wasserfreiheit muß bei der Reinigung erreicht werden. Das Hydrid selbst ist bei Raumtemperatur beständig, aber außerordentlich feuchtigkeitsempfindlich.

$$LiAlH_4 + 4\,H_2O = LiOH + Al(OH)_3 + 4\,H_2.$$

Entgegen den Angaben amerikanischer Autoren[7], wonach es sich beim Erhitzen erst ab 150° C zu zersetzen beginnt, konnte im Rahmen der vorliegenden Arbeit festgestellt werden, daß in propylätherischer Lösung eine zwar sehr geringe, aber doch meßbare Zersetzung unter Wasserstoffentwicklung schon bei Zimmertemperatur beginnt. Auch im festen Zustand konnte beim Erwärmen von 30° C an eine Zersetzung beobachtet werden.

Da für die Mikrobestimmung des aktiven Wasserstoffes nach *Zerwitinoff* ein von *A. Soltys* entwickelter sehr guter Apparat* zur Verfügung stand, wurde versucht, dieses Gerät zur Bestimmung des bei der Reaktion mit Lithiumaluminiumhydrid entstehenden Wasserstoffes heranzuziehen. Eine genaue Beschreibung der Apparatur findet sich in der Originalarbeit von *A. Soltys*[8]. Nur die Gasbürette ist hier in einem Glasmantel von etwa 5 cm Durchmesser so eingebaut, daß dieser mit Wasser gefüllt werden kann. Im Gegensatz zu der Methode von *Krynitsky*[6] und Mitarbeitern wird hier nicht die Druckzunahme, sondern die Volumsvermehrung gemessen. Als Lösungsmittel wurde für sämtliche Bestimmungen Di-n-propyläther verwendet, obzwar die Löslichkeit des Hydrids in diesem nur 10 bis 15 g pro 100 ml beträgt. Diäthyläther, mit dem 30%ige Lösungen des Hydrids hergestellt werden können, konnte wegen seines hohen Dampfdruckes (bei 0° C 184 mm Hg) nicht verwendet werden, da sonst die Apparatur wesentlich hätte verändert werden müssen.

* Zu beziehen von der Firma *Paul Haack*, Wien IX., Garelligasse 4.

Reagenzien.

*Lithiumaluminiumhydrid** wird vor Gebrauch gepulvert und in einer braunen, mit Paraffin verschlossenen Flasche aufbewahrt. Sie wird nach jeder Entnahme sofort wieder verschmolzen.

Di-n-propyläther (Kp.: 90,5° C): Das im Handel erhältliche Produkt muß sorgfältig über Calciumchlorid, besser über Calciumhydrid getrocknet werden. Di-isopropyläther ist wegen seines geringeren Lösungsvermögens für Lithiumaluminiumhydrid wenig geeignet.

Wasserstoff in Stahlflaschen des Handels.

Vaselin (rein), Vaselin und Lanolin 1 : 1.

Zur Erzielung brauchbarer Ergebnisse ist auf eine sorgfältige und zweckmäßige Schmierung der Hähne zu achten. Insbesondere beim Hahn *H* über dem Reaktionskölbchen darf das Hahnküken im Bereich der Bohrung nicht gefettet werden, damit das Schmiermittel nicht mit dem Lösungsmittel in Berührung kommt. Daher werden nur die äußeren Teile hauchdünn mit reinem Vaselin gefettet. Die übrigen Hähne werden mit einem Gemisch von Vaselin und Lanolin geschmiert. Auch beim Reaktionskölbchen darf nur der obere Teil des Schliffes gefettet werden.

Bestimmung des Leerwertes.

Das mit Schwefelchromsäure, Wasser und Aceton gereinigte Reaktionskölbchen *A* wird in einem Trockenblock 10 Minuten bei 120° C getrocknet. In das noch warme Gefäß werden mit Hilfe eines Löffelchens 28 bis 30 mg gepulvertes Lithiumaluminiumhydrid gegeben. Inzwischen wird bis zur Einstellung des Nullpunktes ein gleichmäßiger Wasserstoffstrom durch den Apparat geleitet (etwa 50 ml pro Minute). Der einer Stahlflasche entnommene Wasserstoff wird zunächst durch eine Ventilflasche geleitet, die 6 cm hoch mit Quecksilber gefüllt ist. Dadurch erzielt man den richtigen Überdruck zur Füllung der Bürette. Das Gas wird dann durch eine Waschflasche mit konz. Schwefelsäure und durch ein mit Magnesiumperchlorat gefülltes U-Rohr geleitet. Von dort tritt der Wasserstoff bei *M* in die Bürette.

Das noch warme Reaktionsgefäß *A* wird an den nur an seinem oberen Rande gefetteten Schliff des Apparates angeschlossen und mit zwei Stahlfedern gesichert. Es wird für kurze Zeit in ein Gefäß mit kaltem Wasser zur raschen Abkühlung auf Zimmertemperatur und darauf in ein 1-Liter-Gefäß mit Wasser von Zimmertemperatur eingetaucht. Der Glasmantel, in welchem die Gasbürette eingebaut ist, ist ebenfalls mit Wasser von Zimmertemperatur gefüllt. Dann wird das Gefäß 10 Minuten automatisch geschüttelt. Im ganzen System muß gleiche Temperatur

* Bezogen von der Firma *Flück & Co.*, St. Gallen (Schweiz).

herrschen. Nun wird die Lösungsmittelbürette B_2 durch Anwendung von Wasserstoffüberdruck aus dem Vorratsgefäß V gefüllt und die Gasbürette auf Null eingestellt. Zur Überprüfung der Dichtheit des Apparates senkt man das Niveaugefäß mit Quecksilber um etwa 10 cm und fixiert die Quecksilberbirne in dieser Stellung. Nach 10 Minuten wird die Birne wieder gehoben. Während dieser Zeit darf sich die Einstellung des Nullpunktes nicht geändert haben, falls der Apparat dicht ist. Nachdem man die Quecksilberbirne abermals um etwa 5 cm gesenkt hat, bringt man durch vorsichtiges Drehen des Hahnes H im Sinne des Uhrzeigers langsam 0,5 ml Lösungsmittel in das Reaktionsgefäß und schüttelt dieses 15 Minuten. Dabei muß im System stets etwas Unterdruck herrschen. Falls bei der Ausführung der Bestimmung eine längere Reaktionszeit notwendig ist, muß diese Zeit auch für den Leerversuch eingehalten werden. Die Temperatur des Kühlwassers für das Reaktionsgefäß und für die Bürette muß ständig kontrolliert und möglichst konstant gehalten werden.

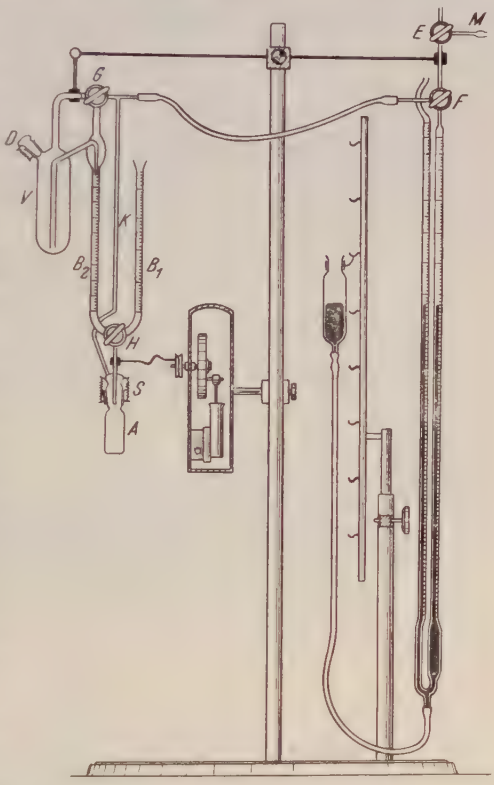


Abb. 1.

Nach Beendigung des Schüttelns wird die Gasbürette wieder so weit gehoben, daß das Quecksilberniveau in beiden Schenkeln genau übereinstimmt und nun das Gasvolumen abgelesen. Zur Berechnung des Leerwertes wird die Menge des zugesetzten Lösungsmittels vom abgelesenen Gasvolumen abgezogen. Der Blindwert setzt sich aus dem Dampfdruck des Lösungsmittels und der geringen Menge Wasserstoff zusammen, der sich aus der Einwirkung des Hydrids auf das Lösungsmittel und aus der schwachen Zersetzung des Hydrids ergibt. Es ist notwendig, vor jeder Versuchsserie mehrere Leerwerte zu bestimmen. Der Mittelwert betrug in unseren Versuchen bei einer Temperatur von 19 bis 21° C durchschnittlich 0,8 bis 1 ml.

Ausführung der Bestimmung.

Die Bestimmung reaktionsfähiger Gruppen in organischen Verbindungen führt man in der gleichen Weise wie die Leerwertbestimmung durch. Nur bringt man vor dem Einfüllen des Hydrids die Substanz in einer Menge von 3 bis 5 mg mittels eines Wägestäbchens in das noch warme Reaktionsgefäß.

Flüssige Substanzen werden nach *Pregl* in einer Kapillare eingewogen. Die verschmolzene Kapillare wird in das in Abb. 2 gezeigte Reaktionsgefäß gegeben und darin mit einem etwa 2 cm langen Glasstäbchen zerdrückt. Der Stab bleibt im Gefäß. In dem seitlichen Schliff ist ein kleiner Glaslöffel drehbar angebracht, so daß erst nach Zusatz des Lösungsmittels das Hydrid zugegeben wird. Die weitere Bestimmung verläuft wie die der festen Substanzen.

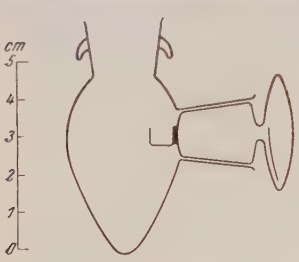


Abb. 2.

Von den zahlreichen Substanzen, die wir in ihrem Verhalten gegen Lithiumaluminiumhydrid untersuchten, teilen wir an dieser Stelle nur die Ergebnisse bei einigen aromatischen Carbonsäuren und Phenolen mit, da wir an anderer Stelle darüber ausführlich berichten werden. Die erhaltenen Wasserstoffvolumina stimmen sehr gut mit den für den reaktionsfähigen Wasserstoff berechneten Ergebnissen überein.

Tabelle 1.

Nr.	Substanz	Einwaage in mg	V abgl. red. ml H_2	V ber. ml H_2	△ ml	Zeit Min.
1	Benzoesäure	3,062	0,600	0,560*	0,040	15
		3,476	0,670	0,630	0,040	15
2	Salicylsäure	3,471	1,12	1,12**	0,000	15
		3,664	1,23	1,19	0,040	15
		4,198	1,35	1,36	0,010	15
3	α-Naphthoesäure.....	3,685	0,482	0,480*	0,002	15
		3,532	0,464	0,460	0,004	15
4	o-Brombenzoesäure...	3,552	0,393	0,379*	0,014	15
		3,815	0,415	0,407	0,008	15
5	Tribromphenol.....	3,785	0,269	0,256*	0,005	15
		3,679	0,256	0,249	0,007	15
6	β-Naphthol.....	3,336	0,525	0,519*	0,006	15
		2,910	0,452	0,453	0,001	15
7	α-Naphthol.....	4,106	0,658	0,639*	0,019	15
		3,993	0,624	0,620	0,004	15

* Berechnet für 1 akt. H. — ** Berechnet für 2 akt. H.

Folgende Versuche zeigen die schon eingangs erwähnte Zersetzlichkeit des Lithiumaluminiumhydrids in propylätherischer Lösung beim Erhitzen auf Temperaturen bis 80° C. Die Ablesung der Gasvolumina erfolgte bei der jeweils angegebenen Temperatur nach einer Reaktionsdauer von 15 Minuten. Dabei wurden 0,5 ml Lösungsmittel und 28 mg Hydrid verwendet.

Temp. °C	V_1 ml	V_2 ml
0	0,00	0,00
15	0,84	0,87
40	2,26	2,30
60	3,26	3,54
80	4,31	4,90

V_1 = Ausdehnung des Wasserstoffvolumens + Dampfdruck des Lösungsmittels durch die Temperaturerhöhung.
V_2 = V_1 – entbundener Wasserstoff aus der propylätherischen Lösung des $LiAlH_4$.

Zusammenfassung.

Es wird gezeigt, daß die von *A. Soltys* angegebene Apparatur zur Bestimmung des aktiven Wasserstoffes nach *Zerewitinoff* sehr geeignet ist, den bei der Reaktion von *Lithiumaluminiumhydrid* mit organischen Substanzen entwickelten Wasserstoff bei einer Einwaage von 3 bis 5 mg quantitativ zu bestimmen. Bisher wurden hauptsächlich aromatische Verbindungen aus der Reihe der Carbonsäure, Phenole, Nitrokörper und Amine untersucht. Dabei ergab sich, daß die quantitative Verfolgung der Reaktion für die Konstitutionsaufklärung von Bedeutung ist. Einige an dieser Stelle mitgeteilte Resultate bei aromatischen Carbonsäuren und Phenolen zeigen die Zuverlässigkeit der Methodik zur Bestimmung des reaktionsfähigen Wasserstoffes.

Summary.

It was shown that the apparatus devised by *Soltys* for the determination of active hydrogen according to *Zerewitinoff* is well suited to the quantitative measurement of the hydrogen evolved by the reaction of lithium-aluminium hydride with organic materials, when a sample of 3—5 mg is taken. Up to the present, the studies have been limited chiefly to aromatic compounds: carboxylic acids, phenols, nitrocompounds and amines. It was found that the quantitative following of the reaction is important when the objective is to clarify questions regarding chemical constitutions. Several of the results reported here on aromatic carboxylic acids and phenols demonstrate the reliability of the method for the determination of reactive hydrogen.

Résumé.

On montre que l'appareil donné par *Soltys* pour doser l'hydrogène actif suivant la méthode de *Zerewitinoff* est tout à fait approprié pour déterminer quantitativement, sur une prise de 3 à 5 mg, l'hydrogène dégagé des sub-

stances organiques au cours de la réaction de l'hydrure d'aluminium-lithium. On a déjà expérimenté principalement des composés aromatiques de la série des acides carboxyliques, des phénols, des dérivés nitrés et des amines. Il en résulte, en outre, que l'évolution quantitative de la réaction est intéressante pour établir la constitution. Quelques-uns des résultats communiqués ici pour les acides carboxyliques aromatiques et les phénols montrent la fidélité de la méthode pour le dosage de l'hydrogène mobile.

Literatur.

[1] *A. E. Finholt, A. C. Bond* jr. und *H. I. Schlesinger*, J. Amer. Chem. Soc. **69**, 1199 (1947).

[2] *R. F. Nystrom* und *W. G. Brown*, J. Amer. Chem. Soc. **69**, 1197 (1947); **70**, 3738 (1948).

[3] *R. F. Nystrom* und *W. G. Brown*, J. Amer. Chem. Soc. **69**, 2548 (1947).

[4] *R. F. Nystrom, W. H. Yanko* und *W. G. Brown*, J. Amer. Chem. Soc. **70**, 441 (1948).

[5] *F. A. Hochstein* und *W. G. Brown*, J. Amer. Chem. Soc. **70**, 3484 (1948).

[6] *J. A. Krynitsky, J. E. Johnson* und *H. W. Carhardt*, J. Amer. Chem. Soc. **70**, 486 (1948).

[7] *H. W. Carhart, R. H. Blizzard, J. E. Johnson* und *J. A. Krynitsky*, NRL Report C-3419 (1949).

[8] *A. Soltys*, Mikrochem. **20**, 107 (1936). Vgl. auch *A. A. Benedetti-Pichler* und *H. Lieb*: Mikrochemische Analyse in Chem.-techn. Untersuchungsmethoden, Ergänzungswerk I. Teil zur 8. Aufl., Verlag Julius Springer, Berlin. 1939, S. 338.

Aus dem Medizinisch-chemischen Institut und Pregl-Laboratorium der Universität Graz.

Zur Mikrobestimmung von Carbonylgruppen nach Strache-Falkenhausen.

Von

H. Lieb und W. Schöniger.

(Unter Mitarbeit von E. Schiviz-Schivizhoffen.)

(Eingelangt am 6. Mai 1950.)

Zur Bestimmung der Carbonylgruppen in organischen Verbindungen gibt es keine allgemein anwendbare Methode und auch die verschiedenen, nur beschränkt anwendbaren Verfahren, die in der Literatur beschrieben sind, liefern meistens schwankende Ergebnisse. Von den Möglichkeiten, die Carbonylgruppe in Reaktion zu bringen, hat sich die Umsetzung mit Phenylhydrazin zu Hydrazon noch am besten bewährt. Das überschüssige Phenylhydrazin wird mit heißer *Fehling*scher Lösung zersetzt und der freiwerdende Stickstoff gasvolumetrisch bestimmt.

$$2\,C_6H_5NH \cdot NH_2 + {}^1/_2\,O_2 \rightarrow 2\,N_2 + C_6H_6 + C_6H_5OH + 2\,H_2O.$$

Die Hydrazone und Osazone werden durch *Fehling*sche Lösung nicht angegriffen.

Nach diesem Prinzip hat *H. Strache*[1,2,3] eine quantitative Bestimmungsmethode mit 0,1 bis 0,5 g Einwaage ausgearbeitet. Da sie nicht voll befriedigte, wurde sie mehrfach modifiziert, u. a. wurde statt der Messung des Stickstoffvolumens das bei der Reaktion mit *Fehling*scher Lösung ausgeschiedene Cuprooxyd volumetrisch bestimmt und daraus die Menge des überschüssigen Phenylhydrazins bzw. der Gehalt an Carbonylgruppen berechnet[4].

F. v. Falkenhausen[5] hat wohl als erster versucht, die Bestimmung von Carbonylgruppen nach dem Verfahren von *Strache* mikroanalytisch unter Anwendung von 5 bis 15 mg durchzuführen. Er benützte hierfür die Apparatur zur Mikrobestimmung des aktiven Wasserstoffes nach *Zerewitinoff-Flaschenträger*[6] mit geringfügigen Abänderungen der Meßbürette und des Reaktionsgefäßes zur Messung des bei der Reaktion entstehenden

Stickstoffes. Die einzelnen Schritte der Methode hat er gesondert geprüft und festgestellt, daß sich Phenylhydrazin in Mengen von etwa 10^{-4} Mol nach diesem Prinzip gut bestimmen läßt und daß die Fehlergrenze etwa 5% beträgt. Eine absolute Konstanz des Stickstoffvolumens konnte er bei seinen Versuchen nicht erreichen. *Falkenhausen* hat die Reaktion von Phenylhydrazin mit zahlreichen Carbonylverbindungen geprüft und gezeigt, daß die Umsetzung durchaus nicht bei allen Verbindungen quantitativ verläuft. Annähernd 100%ige Umsätze konnte er nur bei allen echten Aldehyden erreichen, bei Ketonen aber dann nicht, wenn die Atomgruppe in einem hydroaromatischen Ring oder zwischen zwei Benzolkernen steht (ausgenommen bei Fluorenon), ferner auch nicht bei den Zuckern. Von anderen Carbonylverbindungen war bereits bekannt, daß sie mit Phenylhydrazin teils sehr unvollkommen oder überhaupt nicht reagieren, wie z. B. α-Diketone (Benzil, Benzoylaceton, Isatin) und Chinone.

Die von *Falkenhausen* mitgeteilten Resultate zeigen auch bei Verbindungen mit reaktionsfähiger Carbonylgruppe eine starke Streuung, die auf bisher nicht aufgedeckte Fehlerquellen hinweist. Daher begannen wir uns mit dieser mikroanalytischen Bestimmungsmethode zu beschäftigen.

Zunächst führten wir die Bestimmung genau nach der Arbeitsvorschrift *Falkenhausens* aus, die wir im folgenden auszugsweise beschreiben. Wir erhielten dabei ebenfalls stark streuende Analysenergebnisse:

Die zu untersuchende Substanz (5 bis 15 mg) wird in den einen Schenkel eines Zweischenkelröhrchens eingewogen. In den gleichen Schenkel gibt man 1 ml Pyridin als Lösungsmittel und eine genau abgemessene Menge (0,5 ml) einer Phenylhydrazinchlorhydratlösung bekannten Gehaltes (0,2 mol.). Man hängt das Röhrchen schräg mit dem leeren Schenkel nach oben in ein siedendes Wasserbad und läßt 15 Minuten reagieren. Nach dem Abkühlen gibt man in den freien Schenkel des Röhrchens *Fehling*sche Lösung (3 ml) und zu der Phenylhydrazinlösung 0,2 ml Benzol. Benzol und Pyridin werden derart vermischt, daß die Inhalte der beiden Schenkel sich nicht vermengen. Das Röhrchen wird nun an den Kühler der Mikroapparatur zur Bestimmung des aktiven Wasserstoffes nach *Zerewitinoff-Flaschenträger* mit einem Gummistopfen angeschlossen. Durch mehrmaliges Evakuieren und Einströmenlassen von Stickstoff wird die Apparatur vollkommen mit Stickstoff gefüllt. Dabei dürfen die Inhalte der beiden Schenkel sich noch nicht vermischen. Man setzt dann das Zweischenkelröhrchen in ein Deward-Gefäß mit Wasser von Zimmertemperatur und wartet bis zum Temperaturausgleich. Nach dem Einstellen der Nullmarke in der Bürette wird die Apparatur auf Dichtigkeit geprüft und das Zweischenkelröhrchen in ein siedendes Wasserbad gestellt. Nach einer Minute mischt man die Inhalte der beiden Schenkel des Reaktionsgefäßes durch Anschlagen des Röhrchens gegen die flache Hand so lange durch, als noch sichtbare Mengen Stickstoff entweichen. Unter kräftigem Schütteln wird noch 5 Minuten erhitzt. Dabei muß der Druck im

Apparat gleich dem Außendruck sein. Sodann wird das Heizbad entfernt, der Kühler, welcher während des Siedens angeschlossen war, entleert und das Reaktionsgefäß für 20 Minuten in Wasser von Zimmertemperatur wie vor der Reaktion gestellt. Nach 20 Minuten liest man das Volumen des entbundenen Stickstoffes in der üblichen Weise ab. *Falkenhausen* schreibt nun: „Eine absolute Volumskonstanz wird nicht erreicht. Das Volumen nimmt ständig langsam ab (etwa 0,01 ml in 5 Minuten). Diese Erscheinung wird vielleicht außer durch kleine Temperatureinflüsse durch des Wieder-in-Lösung-Gehen des Stickstoffes in der wäßrigen Lösung verursacht, vielleicht spielt auch die Quellung der Gummiverbindungen durch die Benzol- und Pyridindämpfe eine Rolle." Aus der Menge der Substanz, der Menge des Phenylhydrazinchlorhydrates und dem gemessenen Volumen Stickstoff wird der Prozentgehalt bzw. die Anzahl an Carboxylgruppen berechnet.

Wir bedienten uns bei unseren Versuchen einer Apparatur, die geringfügige Abänderungen gegenüber der von *Falkenhausen* aufwies. Zur Messung des Gasvolumens benützten wir die von *A. Soltys*[7] für die Bestimmung des aktiven Wasserstoffes angegebene Meßbürette, bei der am unteren Ende eine Erweiterung angebracht war. Bei der nach obiger Vorschrift durchgeführten Leerwertsbestimmung erhielten wir den gleichen mittleren positiven Fehler von 0,34 ml Stickstoff. Dabei wurden folgende Beobachtungen gemacht:

a) Trotz sorgfältigster Reinigung der Pipette, mit welcher die Phenylhydrazinchlorhydratlösung in das Zweischenkelröhrchen gegeben wurde, blieben stets wahrnehmbare, nicht kontrollierbare Mengen der Lösung in der Pipette zurück, die dadurch der Bestimmung verlorengingen. Diese Fehlerquelle konnte dadurch ausgeschaltet werden, daß das kristallisierte Phenylhydrazinhydrochlorid direkt eingewogen und bei der Untersuchung von Substanzen diese mit einem zweiten Wägestäbchen zugewogen wurden.

b) Beim Erhitzen des Zweischenkelröhrchens im siedenden Wasserbad gelangte mit dem Siedering in den meisten Fällen eine geringe Menge von Phenylhydrazin in den noch leeren Schenkel und reagierte dort schon unmittelbar nach Zugabe der *Fehling*schen Lösung. Dadurch ging ein Teil des zu messenden Stickstoffes verloren. Um die hierdurch entstehenden Verluste zu vermeiden, wurde das in den leeren Schenkel überdestillierte Phenylhydrazin mit höchstens 0,5 ml Wasser zurückgespült.

Durch diese Abänderung konnte der mittlere Blindwert bei zehn Bestimmungen auf 0,01 ml Stickstoff vermindert werden, wodurch sich eine Blindwertbestimmung erübrigt.

Die Bestimmung des Carbonylgehaltes wurde genau so vorgenommen, wie die von uns abgeänderte Leerwertbestimmung. Nur wurde zur eingewogenen Menge von Phenylhydrazinchlorhydrat die mit dem Wägestäbchen eingewogene Substanz und dann erst 0,5 ml Wasser und 1 ml Pyridin zugegeben. Wir führten eine Reihe von Bestimmungen in

Vanillin und *Benzoin* durch, weil diese von *Falkenhausen* als mit Phenylhydrazin besonders leicht reagierend angegeben werden.

Vanillin (CO ber. 18,3%).

% CO gef. (*v. Falkenhausen*):	% CO gef. (eigene Werte):	
15,6	15,7	17,1
18,9	16,8	17,9
19,0	18,4	16,2
16,6		

Benzoin (CO ber. 13,2%).

% CO gef. (*v. Falkenhausen*):	% CO gef. (eigene Werte):	
10,2	9,6	12,0
10,9	9,5	10,6
10,6	8,9	12,3

Die von uns ermittelten Zahlen stimmen im Mittel mit den von *Falkenhausen* nach Abzug des Leerwertes ermittelten überein. Ein Stickstoffverlust von —0,34 ml pro 0,5 ml 0,2 mol. Phenylhydrazinhydrochloridlösung, wie ihn *Falkenhausen* feststellte, bedeutet für das Analysenergebnis eine Erhöhung des Carbonylwertes; denn je weniger nicht umgesetztes Phenylhydrazin nach der Reaktion zurückbleibt, desto höher errechnet sich der Carbonylgehalt. Diesen Fehler muß *Falkenhausen* durch eine Leerwertbestimmung ausschalten.

Da die Zersetzung des Phenylhydrazins mit Hilfe von heißer *Fehling*scher Lösung quantitativ verlief, liegt der Fehler der Methode darin, daß die Umsetzung der Carbonylverbindungen zu Phenylhydrazonen oft nicht quantitativ und die Reaktion bei ein und derselben Substanz auch unter anscheinend ganz gleich gewählten Bedingungen nicht gleichmäßig verläuft. Demnach ist die Mikromethode nach *Falkenhausen* auch nach Ausschaltung der von uns aufgedeckten Fehlerquelle nur in beschränktem Ausmaße zur Bestimmung von Carbonylgruppen anwendbar. Die Ergebnisse gestatten aber in einer Reihe von Fällen die Feststellung, ob in einer Verbindung eine oder zwei Carbonylgruppen enthalten sind.

Statt den bei der Umsetzung des Phenylhydrazins mit *Fehling*scher Lösung entbundenen Stickstoff zu messen, besteht auch die Möglichkeit, aus der Menge des unverbrauchten Kupfersulfats die Menge des nicht in Reaktion getretenen Phenylhydrazins zu bestimmen und damit indirekt die Carbonylzahl zu berechnen. Die von uns in dieser Richtung durchgeführten Versuche ergaben, daß sich auch auf diesem Wege das nicht verbrauchte Phenylhydrazin quantitativ bestimmen läßt. Die Titration des zweiwertigen Kupfers erfolgte nach Abtrennung der Kupferoxyduls mit n/50 Natriumthiosulfatlösung. Die Ergebnisse waren nicht befriedigend. Die bei Benzoin erhaltenen Werte lagen durchschnittlich um 3% zu tief und zeigten überdies starke Streuung. Die Hauptfehlerquelle liegt auch hier in der nicht quantitativ verlaufenden Umsetzung zu Hydrazon.

Zusammenfassung.

Es wurde die von *F. v. Falkenhausen* ausgearbeitete Mikromethode zur Bestimmung von Carbonylgruppen nach dem Prinzip von *H. Strache* überprüft und eine Fehlerquelle aufgedeckt. Diese wurde dadurch ausgeschaltet, daß statt einer wäßrigen Lösung festes Phenylhydrazinchlorhydrat eingewogen wurde. Trotzdem konnten bei Vanillin und Benzoin keine besseren Resultate erhalten werden. Offenbar verläuft die Phenylhydrazonbildung nicht quantitativ und auch nicht gleichmäßig. Für die Bestimmung der Zahl der Carbonylgruppen ist die Methode bei leicht reagierenden Verbindungen geeignet.

Summary.

A critical study was made of the micromethod worked out by *F. v. Falkenhausen* for the determination of carbonyl groups by the principle of *H. Strache* and a source of error was discovered. This was eliminated by adding a weighed portion of solid phenylhydrazine hydrochloride instead of an aqueous solution. Nevertheless, no improved results could be obtained for benzoin and vanillin. Obviously, the formation of the phenylhydrazone does not proceed quantitatively or uniformly. The method is suitable for determining the number of carbonyl groups in compounds which react readily.

Résumé.

Nous avons contrôlé la microméthode de *F. v. Falkenhausen* pour doser les groupes carbonyles, d'après le principe de *H. Strache* et y avons découvert une cause d'erreur. Celle-ci fut éliminée du fait qu'on a fait une prise de chlorhydrate de phénylhydrazine solide au lieu d'une solution aqueuse. Malgré cela, on n'a pas pu obtenir de meilleurs résultats avec le vanillal et la benzoïne. La formation de phénylhydrazone ne s'effectue évidemment pas d'une manière quantitative et reproductible. La méthode convient pour déterminer le nombre de groupements carbonyles chez les corps facilement réactifs.

Literatur.

[1] *H. Strache*, Monatsh. Chem. **12**, 524 (1891); **13**, 299 (1892); Z. analyt. Chem. **31**, 573, 576 (1892).

[2] *R. Benedikt* und *H. Strache*, Monatsh. Chem. **14**, 270 (1893); Z. analyt. Chem. **33**, 105 (1894).

[3] *H. Strache* und *A. Brandl*, Brennstoffchemie **7**, 341 (1926); Z. analyt. Chem. **72**, 74 (1927); Z. Unters. Lebensmittel **55**, 50 (1928); Z. analyt. Chem. **81**, 340 (1930).

[4] *S. McLean*, J. Biol. Chem. **7**, 611 (1913).

[5] *F. Frh. v. Falkenhausen*, Z. analyt. Chem. **99**, 241 (1934).

[6] *B. Flaschenträger*, Z. physiol. Chem. **146**, 219 (1925).

[7] *A. Soltys*, Mikrochem. **20**, 107 (1936).

Buchbesprechungen.

ACHEMA-Jahrbuch, Jahrg. 1940/50. Berichte über Stand und Entwicklung. des chemischen Apparatewesens. Begründet von Dr. phil., Dr.-Ing. e. h. *Max Buchner* †. DIN A 5, 704 Seiten, mit zahlreichen Abbildungen. Herausgegeben im Auftrag der DECHEMA von Dr. *Herb. Bretschneider*. Frankfurt a. M.: Dechema. 544 S. Text.

Anläßlich der kommenden, im unmittelbaren Anschluß an den 1. Internationalen Mikrochemischen Kongreß in Graz vom 9. bis 16. Juli 1950 in Frankfurt a. Main stattfindenden ACHEMA IX-Ausstellungstagung erschien nach mehr als zehnjähriger Unterbrechung das bekannte Jahrbuch in wesentlich verstärktem Umfang. Es wird allen Teilnehmern der Frankfurter Tagung kostenlos zugestellt und dient vor allem zur Vorbereitung auf die im Verlauf der Versammlung sich ergebenden Diskussionen. Darüber hinaus bewährt es sich als Informationsquelle und Nachschlagewerk der deutschen Apparatebauindustrie. Hierzu dient in erster Linie das fast 19000 Eintragungen enthaltende Firmen- und Sachverzeichnis der Erzeugnisse und Erzeuger von Apparaten für Laboratorien und Betriebe.

G. Charlot: **Théorie et méthode nouvelle d'analyse qualitative.** Mit 88 Textabbildungen. X, 328 S. Paris: Masson et Cie., Editeurs. 1950. 1000 fr.

Hier liegt eines jener modernen Lehrbücher der analytischen Chemie vor, die sich von denen, die der jetzigen österreichischen Chemikergeneration bekannt sind, unterscheiden, wie etwa das erste Benzinauto von *Siegfried Marcus* von einem neuzeitlichen Buick-Wagen. Leider gehören die in den letzten Jahren erschienenen Bücher dieser Art zum allergrößten Teil dem nichtdeutschen Sprachkreis an.

Der französische Autor hat es verstanden, die analytische Chemie in knapper, jedoch fesselnder Weise unter teilweise neuartigen Gesichtspunkten darzustellen. Das vorliegende Werk behandelt im ersten Teil die qualitativ-analytischen Erscheinungen unter Voranstellung von Oxydation und Reduktion (Elektronenaustausch), Komplexbildung (Austausch von Ionen oder Molekülen) und der *Brönsted*schen Säuredefinition (Austausch von Wasserstoffionen). Dieser Gruppe von Einzelkapiteln folgen andere, in denen die komplizierteren Reaktionen unter Mitwirkung mehrerer Partikel (Elektronen und Ionen; Elektronen und Protonen; Protonen und Ionen) beschrieben werden, also die Beziehungen zwischen Oxydation-Reduktion und Komplexen, Oxydation-Reduktion und Acidität, Komplexen und Acidität. Im Anschluß daran wird auf Fälle eingegangen, wo zwei Phasen, insbesondere Niederschläge, auftreten, wobei unter anderem Löslichkeitserscheinungen der Salze und Hydroxyde in Abhängigkeit vom p_H, die Bildung von Komplexen in Gegenwart eines Niederschlages, die Änderung der Oxydations- und Reduktionseigenschaften im Verlauf einer Fällung besprochen werden. Auch die immer mehr an Bedeutung gewinnende Extraktion mittels organischer

Lösungsmittel findet ihren Platz. Gamma- und Milligrammverfahren der Mikroanalyse werden im Prinzip gestreift. Die Indikatoren werden nach den Gesichtspunkten des p_H, des Oxydations- und Reduktionspotentials und der Ionenkonzentration erläutert.

Der zweite Teil des Buches beschreibt die chemischen Eigenschaften und Charakteristika aller Ionen des Periodensystems. Die wichtigsten Reaktionen werden unter Betonung physikalischer Eigenschaften und Konstanten gemäß den theoretischen Kapiteln angeführt. Besonderes Gewicht wird auf Fällungs- und Farbreaktionen mit organischen Reagenzien und ihre Empfindlichkeit gelegt. Sehr glücklich ist die Anführung der Wirkung der benützten Reagenzien auf andere als das nachzuweisende Ion.

Es folgen endlich Analysenvorschriften, die weitgehend vom gewohnten klassischen Gang der qualitativen Analyse abweichen und sich meist der Reaktionen in Lösungen bedienen. Trennungen werden möglichst vermieden, statt dessen die Unterscheidungsmöglichkeiten ausgenützt, die auf dem p_H, der Komplexbildung, organischen Lösungsmitteln und selektiven organischen Reagenzien beruhen. Dem Mikroanalytiker erscheint dies nicht fremd, da schon mehrfach qualitative Analysengänge im Mikromaßstab vorgeschlagen worden sind, die auf ähnlichen Grundlagen beruhen. Auch für feste und unlösliche Substanzen gibt der Verfasser Vorschriften an.

Das Werk von *Charlot* verrät die souveräne Beherrschung der Materie und bietet eine ausgezeichnete Anregung, wie eine zeitgemäße Hochschulvorlesung aus analytischer Chemie — die auch im qualitativen Teil des Zahlenmaterials, der Konstanten und quantitativen Gesetze nicht entbehren kann! — zu gestalten ist. Manches ist besser als in anderen Lehrbüchern erklärt, z. B. das Oxydations-Reduktionspotential. Für den Studenten ist das Buch ein trefflicher Begleiter einer im gleichen Geist gehaltenen Vorlesung, wohl aber kein Ersatz einer solchen, da es in seiner konzentrierten Form dem Anfänger einige Schwierigkeiten bieten dürfte. Einige wenige Druckfehler sind leicht erkennbar. Das Buch stellt eine Leistung dar, durch die die analytische Chemie aus der Sphäre des Handwerklichen herausgehoben wird, die sie zwar seit der Zeit *Wilhelm Ostwalds* überwunden hat, ohne daß sich dies jedoch bisher stets in der Praxis ausgewirkt hätte. Es weist den Weg für den analytischen Chemiker der Zukunft — oder schon der Gegenwart? —, der seine Methoden unter Benützung aller Erkenntnisse der physikalischen Chemie voraussehend auswählt und sich dadurch manchen Mißerfolg ersparen kann. *F. Hecht*-Wien.

Fritz Feigl: **Chemistry of Specific, Selective and Sensitive Reactions.** Translated by *Ralph E. Oesper*. XIV, 740 S. New York: Academic Press Inc., Publishers 1949. $ 13.50.

F. Feigl ist als der Begründer der Tüpfelanalyse sowie durch seine schon in drei Auflagen vorliegende Monographie „Die qualitative Analyse mit Hilfe von Tüpfelreaktionen" so bekannt geworden, daß auch sein neuestes Werk bei den Analytikern besonderem Interesse begegnen wird. Haben doch die analytischen Methoden in den letzten Jahrzehnten eine außerordentliche Entwicklung nicht nur in die Breite, sondern auch in die Tiefe erfahren, mit dem Ziel, die Identifizierung und die Bestimmung der kleinstmöglichen Mengen einer Substanz auch in Gegenwart anderer Substanzen zu erreichen.

Das vorliegende Buch, das auf vieljährigen Forschungsarbeiten und Literaturstudien beruht, ist, wie der Autor im Vorwort betont, ein Versuch, unsere Kenntnisse über die wissenschaftlichen Grundlagen von Spezifität,

Selektivität und Sensitivität der analytischen Verfahren zusammenzufassen. Es handelt sich dabei also nicht nur um eine Bibliographie von chemischen Methoden zur Identifizierung und Bestimmung. Der Autor war vielmehr bestrebt, durch Überprüfung der Einzelheiten analytischer Vorgänge Regelmäßigkeiten aufzudecken und Regeln für die Spezifität, Selektivität und Empfindlichkeit der Reaktionen zu finden. Daher mußte der Mechanismus von chemischen Reaktionen, die Zusammensetzung und Konstitution der reagierenden Substanzen und das Verhalten der Reaktionsprodukte genau so wie der Einfluß der Bedingungen studiert werden, unter denen die Reaktionen ablaufen. Es mußten die Beziehungen von Löslichkeit, Farbe, Fluoreszenz usw. und der Konstitution der Verbindungen betrachtet werden. Dies war nur dadurch möglich, daß auch Arbeiten auf vielen anderen Gebieten der Chemie genau studiert und das dort enthaltene, für die Analytik wichtige Material berücksichtigt wurde. Indem der Autor sich der Mühe unterzog, die chemische Literatur von diesem Standpunkt aus zu studieren, konnte er die engen Beziehungen zwischen der analytischen Chemie und anderen Gebieten der Chemie in vielfacher Hinsicht aufzeigen. In den analytischen Veröffentlichungen findet man oft experimentelle Ergebnisse, deren Bedeutung das analytische Interesse überschreitet. Bei der Bearbeitung analytischer Vorgänge wurden neue Verbindungen entdeckt, von denen einige durch ihre Bildung, Zusammensetzung, Konstitution und sonstige Eigentümlichkeiten von großer Bedeutung in der Chemie der Komplexverbindungen und in der physikalisch-chemischen Forschung geworden sind. Die analytisch verwendeten metallorganischen Verbindungen führten zu Betrachtungen über Isomerie, Tautomerie und Resonanz organischer Verbindungen. Viele katalytische Effekte und induzierte Reaktionen wurden erstmalig bei analytischen Forschungsarbeiten beobachtet. Schließlich hat die Aufklärung von Reaktionsanomalien, die im Verlauf von analytischen Vorgängen beobachtet wurden, oft zu wichtigen Studien über Löslichkeit, den Einfluß der Bedingungen, unter denen die Substanz gebildet wird, sowie über kolloidale Erscheinungen geführt. Somit liegt in dem neuen Werk von *Feigl* eine umfassende Darstellung der Grundlagen der modernen, analytischen Chemie vor, durch die der Autor in überzeugender Weise darlegt, daß die Studien und Forschungen über die Ursache der Spezifität, Selektivität und Empfindlichkeit analytischer Vorgänge die wissenschaftliche Basis der analytischen Chemie wesentlich erweitert und wichtige Beiträge zur Auffindung neuer analytisch verwendbarer Reaktionen geliefert haben. Das Buch, das rund 1500 Literaturhinweise enthält, regt in besonderem Maße zu weiteren Studien über die spezifischen, selektiven und empfindlichen Reaktionen an und wird das Interesse an diesem Arbeitsgebiet nicht nur bei den Analytikern erwecken.

Der in dem Werk verarbeitete Stoff ist in 12 Kapitel gegliedert. Während im 1. Kapitel grundlegende Betrachtungen über die Anwendbarkeit chemischer Reaktionen für die Analytik und über die Anforderungen, die an solche Reaktionen gestellt werden müssen, angestellt werden, werden im 2. Kapitel die Begriffe Empfindlichkeit, Selektivität und Spezifität definiert und der Einfluß der Reaktionsbedingungen auf die Anwendbarkeit einer chemischen Reaktion für analytische Zwecke erläutert. Das 3. Kapitel behandelt die Typen von Komplex- und Koordinationsverbindungen, die eine Rolle als Reaktionsteilnehmer und als Reaktionsprodukte bei analytischen Vorgängen spielen. Es werden organische Molekülverbindungen ebenso wie die nicht stöchiometrischen Koordinationsprodukte, die Farblacke und Adsorptionsverbindungen geben, diskutiert. Im 4. Kapitel werden die verschiedenen

Möglichkeiten der Maskierung oder auch der Demaskierung von Reaktionen gezeigt. Im 5. Kapitel wird über die Erhöhung der Reaktivität und an Hand von zahlreichen Beispielen über die verschiedenen Arten von katalytischen und induzierten Reaktionen diskutiert. Die umfangreichen Kapitel 6 und 7 behandeln das wichtige Problem der Wirkungen bestimmter Atomgruppierungen in den Molekülen organischer Reagenzien auf die spezifische und selektive Aktivität von Verbindungen in der anorganischen und organischen Analyse. Im 8. und 9. Kapitel werden die Regelmäßigkeiten und Anomalien in der Löslichkeit und der Einfluß gewisser Gruppen in organischen und metallorganischen Verbindungen auf deren Löslichkeit in Wasser und organischen Solventien behandelt. Im 10. Kapitel wird die Bedeutung von Oberflächeneffekten in bezug auf die Spezifität, Selektivität und Empfindlichkeit von Reaktionen erklärt. In erschöpfender Weise werden die wichtigen Beziehungen aufgezeigt, die zwischen der analytischen und Kolloidchemie bestehen. Im Kapitel 11 wird gezeigt, daß die Regelmäßigkeiten und Anomalien bei Fällungsreaktionen mit der genetischen Bildung der Substanzen in Zusammenhang stehen und daß auch topochemische Reaktionen eine Rolle spielen. Im Schlußkapitel befaßt sich der Autor mit der analytischen Verwendung von Fluoreszenzeffekten und photochemischen Reaktionen, die auf der Basis der spezifischen, selektiven und empfindlichen Reaktionen Anwendung finden.

Schon dieser kurze Hinweis auf den reichhaltigen, nicht nur vom Standpunkt der analytischen Chemie interessanten Inhalt dürfte genügen, um daraus zu entnehmen, daß der Autor nicht nur ein für den modernen Analytiker, sondern darüber hinaus auch für einen weiten Kreis von Chemikern anderer Fachrichtungen unentbehrliches Werk geschaffen hat. Für diese große Leistung ist die Fachwelt dem Autor zu besonderem Dank verpflichtet.

H. Lieb-Graz.

Maurice Lecat: **Tables Azéotropiques.** Tome premier. Azéotropes binaires orthobares. Deuxième Edition. 8°. XVI, 406 S. Uccle-Bruxelles: Chez l'Auteur. 29, Rue Auguste Danse. 1949, bfr. 1000,—.

Vor 32 Jahren, noch im ersten Weltkrieg, erschien von dem bis dahin nur als Mathematiker hervorgetretenen Autor die erste literarische Zusammenfassung des damals vorliegenden Materials über die Dampfdrucke flüssiger Mischungen mit dem Untertitel: L'Azéotropisme. Damit wurde die Aufmerksamkeit von Wissenschaftlern und Technikern nachdrücklich auf die konstant siedenden Mischungen als ausgezeichnete Punkte vieler Siedekurven gelenkt, ganz entsprechend ihrer erheblichen praktischen und theoretischen Bedeutung, die auch den damals noch ungebräuchlichen, aber bald allgemein eingebürgerten Namen rechtfertigt.

Die Sammelarbeit eines Menschenalters steckt in der Neuausgabe mit dem neuen Titel, insbesondere in diesem ersten Band, der ausschließlich Tabellen mit den wichtigsten Zahlenangaben für zusammen 13290 binäre Mischungen enthält, von denen 47% Azeotrope bilden. Die Mischungen sind nach den Anfangsbuchstaben der Funktionsbezeichnungen der Bestandteile übersichtlich geordnet; außerdem ist ein ausgezeichnetes Register angefügt. Einzelne Stichproben ließen die Sorgfalt der gesamten Arbeit, sowohl der Disposition wie der Wiedergabe aller einzelnen Daten erkennen. Man findet von jeder binären Mischung die Siedepunkte beider Reinstoffe und ihre Differenz, den Siedepunkt der azeotropen Mischung und seine Differenz gegen die der Reinstoffe, außerdem die Zusammensetzung des Azeotrops, sowie

zahlreiche andere wichtige Angaben, insbesondere Hinweise auf die 1932 und 1942 erschienenen Bibliographien des gleichen Autors, so daß auch die gesamte Literatur zugänglich wird. Kaum ein anderes Gebiet der physikalischen Konstanten hat eine derart vollständige gründliche Bearbeitung und Darstellung erfahren, wie es hier für die Siedekurven der binären Mischungen geschehen ist. Die Ausnützung dieses Materials ist auch für den Analytiker von Bedeutung, der in dem Werk für alle Fragen der Reinigung oder Trennung durch Destillation ein wertvolles Hilfsmittel finden wird. *L. Ebert*-Wien.

L. C. Martin and *B. K. Johnson*: **Practical Microscopy.** Mit 90 Abb., 122 S. London: Blackie and Son Ltd. 1949.

Das Buch bringt eine elementare, mathematische Ableitungen vermeidende Darstellung vom Aufbau, der optischen Funktionsweise und praktischen Verwendung des Mikroskops. Es werden von der Lupe beginnend Okular und Objektiv sowie Kondensor, Linsenfehler, Bestimmung der Vergrößerung, das Auflösungsvermögen und die Immersion besprochen; ferner Auflichtbeleuchtung, Dunkelfeldbeleuchtung, Ultra- und Phasenkontrastmikroskop. Besondere Kapitel sind der Mikrophotographie und der metallurgischen Mikroskopie gewidmet. Der Aufbau des Stereomikroskops und des Binokulars, des Polarisationsmikroskops sowie Anordnungen zur Ultramikroskopie sind dargelegt und schließlich auch das Elektronenmikroskop; das Fluoreszenzmikroskop fehlt.

Das Buch kann jedem, der sich über die optisch-physikalischen Grundlagen des Mikroskops orientieren will, bestens empfohlen werden.

F. Hauer-Wien.

Mitteilungen aus mikrochemischen Gesellschaften.

Willet Francis Whitmore, professor of organic chemistry at the Polytechnic Institute of Brooklyn died on the evening of Sunday, March 19, 1950 at his home in Amityville, L. I. He was born on July 5, 1894, and he received the degrees of bachelor of science and chemical engineer at the Polytechnic Institute of Brooklyn. In 1927 he received the master of arts degree from Columbia University, and in 1931 the degree of a doctor of science from the Technische Hochschule in Graz, Austria. At the Polytechnic Institute of Brooklyn he held in succession the posts of assistant professor of chemical engineering (1924—34), associate professor of organic chemistry (1934—39), and full professor (since 1939). For many years he acted as Director of Research of the United States Shellac Importers Association.

W. F. Whitmore published several extensive investigations in the field of chemical microscopy, and he was among the founders and the first chairman of the Metropolitan Microchemical Society of New York.

A. A. Benedetti-Pichler, New York.

In ihrer Festversammlung am 24. Mai 1950 verkündete die Österreichische Akademie der Wissenschaften durch ihren Präsidenten die Zuerkennung des *Fritz-Pregl*-Preises an Herrn Universitätsprofessor Dr. *Hans Lieb*, den Vorstand des Medizinisch-chemischen Instituts und *Pregl*-Laboratoriums der Universität Graz.

Die Österreichische Gesellschaft für Mikrochemie beglückwünscht ihren Präsidenten, Schriftleitung und Verlag den Mitherausgeber von „Mikrochemie vereinigt mit Mikrochimica Acta“ herzlich zu dieser Ehrung.

Abkürzungen	Abbreviations	Abréviations
Amer. J. Physiol.	American Journal of Physiology	
Analyst	The Analyst	
Analyt. Chemistry	Analytical Chemistry	
Analyt. Chim. Acta	Analytica Chimica Acta	
Ann. Chem.	Liebig's Annalen der Chemie	
Ann. chim.	Annales de chimie	
Ann. Physik	Annalen der Physik	
Ann. physique	Annales de physique	
Arch. Pharmaz.	Archiv der Pharmazie	
Arch. Physiol.	Archiv für Physiologie	
Arch. sci. phys. nat.	Archives des sciences physiques et naturelles	
Ark. Kemi, Mineral. Geol.	Arkiv för Kemi, Mineralogi och Geologi	
Atti r, accad. Lincei	Atti della Reale Accademia dei Lincei	
Ber. dtsch. chem. Ges.	Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft	
Biochemic. J.	Biochemical Journal	
Biochem. Z.	Biochemische Zeitschrift	
Bull. soc. chim. France	Bulletin de la société de chimie de France	
CaEN	Chemical and Engineering News	
Chem. Abstr.	Chemical Abstracts	
Chem. Ind.	Die Chemische Industrie	
Chem. Weekbl.	Chemisch Weekblad	
Chem. Zbl.	Chemisches Zentralblatt	
Chem.-Ztg.	Chemiker-Zeitung	
C. r. acad. sci., Paris	Comptes rendus hebdomadaires des séances de l'Académie des Sciences	
Helv. Chim. Acta	Helvetica Chimica Acta	
Ind. Engng. Chem., Analyt. Ed.	Industrial and Engineering Chemistry, Analytical Edition	
J. Amer. Chem. Soc.	Journal of the American Chemical Society	
J. Biol. Chem.	Journal of Biological Chemistry	
J. Chem. Education	Journal of Chemical Education	
J. Chem. Soc. London	Journal of the Chemical Society London	
J. Clin. Investigation	Journal of Clinical Investigation	
J. phys. chim.	Journal de physique et de chimie	
J. Physical Chem.	Journal of Physical Chemistry	
J. Physiol.	Journal of Physiology	
J. prakt. Chem.	Journal für praktische Chemie	
J. Soc. Chem. Ind.	Journal of the Society of Chemical Industry	
Kolloid-Beih.	Kolloid-Beihefte	
Kolloid-Z.	Kolloid-Zeitschrift	

Mikrochem.	Mikrochemie vereinigt mit Mikrochimica Acta
Monatsh. Chem.	Monatshefte für Chemie
Nature	Nature (London)
Naturwiss.	Die Naturwissenschaften
Pharmaz. Zentralhalle	Pharmazeutische Zentralhalle
Physikal. Z.	Physikalische Zeitschrift
Proceed. Royal Soc. London	Proceedings of the Royal Society of London
Rec. trav. chim. Pays-Bas	Recueil des travaux chimiques des Pays-Bas
Science	Science
Trans. Royal. Soc. London	Transactions of the Royal Society of London
Z. analyt. Chem.	Zeitschrift für analytische Chemie
Z. angew. Chem.	Zeitschrift für angewandte Chemie (Die Chemie)
Z. anorg. Chem.	Zeitschrift für anorganische Chemie
Z. Kristallogr.	Zeitschrift für Kristallographie
Z. Physik	Zeitschrift für Physik
Z. physik. Chem.	Zeitschrift für physikalische Chemie
Z. physiol. Chem.	Zeitschrift für physiologische Chemie

Die Autoren werden dringend gebeten, bei allen Literaturzitaten anzugeben:

1. Titel der Zeitschrift in obenstehender Abkürzung,
2. Eventuelle Serienzahl in eckiger Klammer,
3. Bandzahl unterstrichen,
4. Seitenzahl,
5. Jahreszahl in runder Klammer.

The authors are urged to cite all the references as follows:

1. Abbreviated title of the periodical according to the above list,
2. eventual number of series, enclosed in crotchets (square brackets),
3. number of volume, underlined,
4. page-number,
5. year, enclosed in parentheses (round brackets).

Les auteurs sont instamment priés d'indiquer leurs sources comme suit:

1. titre abrégé du périodique selon liste ci-dessus,
2. numéro éventuel de la série entre crochets,
3. numéro du volume, souligné,
4. page,
5. année, entre parenthèses ordinaires.

Herausgeber und Eigentümer: Springer-Verlag in Wien I, Mölkerbastei 5. — Für den Inhalt verantwortlich: Prof. Dr. *Michael Karl Zacherl*, Wien XIX, Chimanistraße 21.
Druck: Manzsche Buchdruckerei, Wien IX, Lustkandlgasse 52.